



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Unidade 4

ESTRUTURA DOS SÓLIDOS CRISTALINOS

PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
1º semestre de 2017

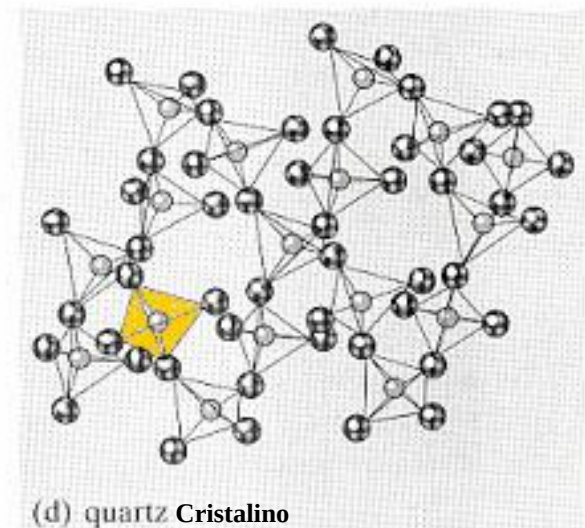
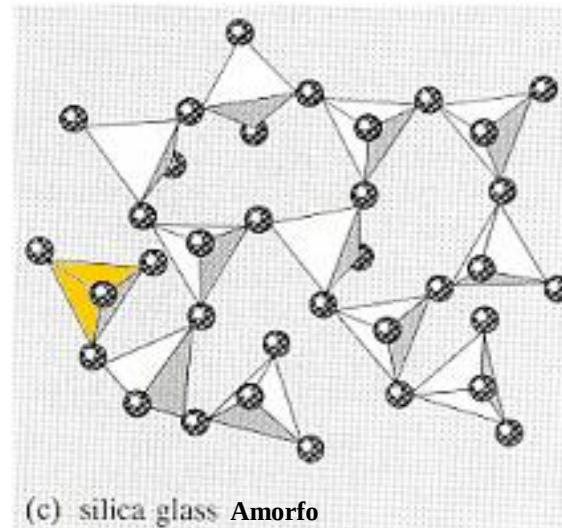
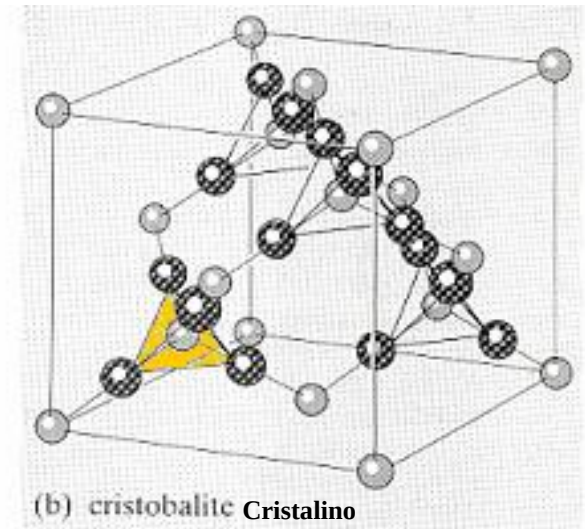
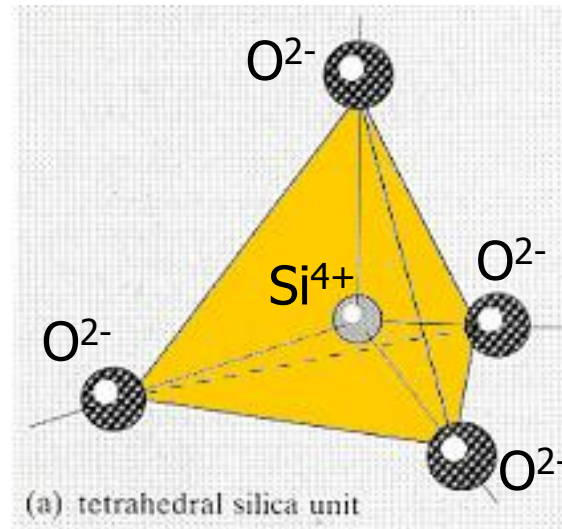
Sólidos cristalinos e amorfos

Segundo a distribuição espacial dos seus constituintes (átomos, moléculas ou íons), os sólidos podem ser classificados em:

- **CRISTALINOS:** compostos por átomos, moléculas ou íons arranjados de uma forma periódica em três dimensões (simetria translacional).
 - As posições ocupadas seguem uma ordenação que se repete para muitas distâncias atômicas (de longo alcance).
- **AMORFOS:** compostos por átomos, moléculas ou íons que não apresentam uma ordenação de longo alcance (*não possuem simetria translacional*).
 - Podem apresentar ordenação de curto alcance. São exemplos: os líquidos e os sólidos vítreos.

Sólidos cristalinos e amorfos

Em materiais formados por **mais de um tipo de átomo**, o **empacotamento tridimensional** torna-se **mais complexo**, devido à **forma** (tamanho dos átomos e geometria molecular) e à **simetria** das forças de ligação interatômicas.



Estruturas do SiO_2 (dióxido de silício ou sílica).

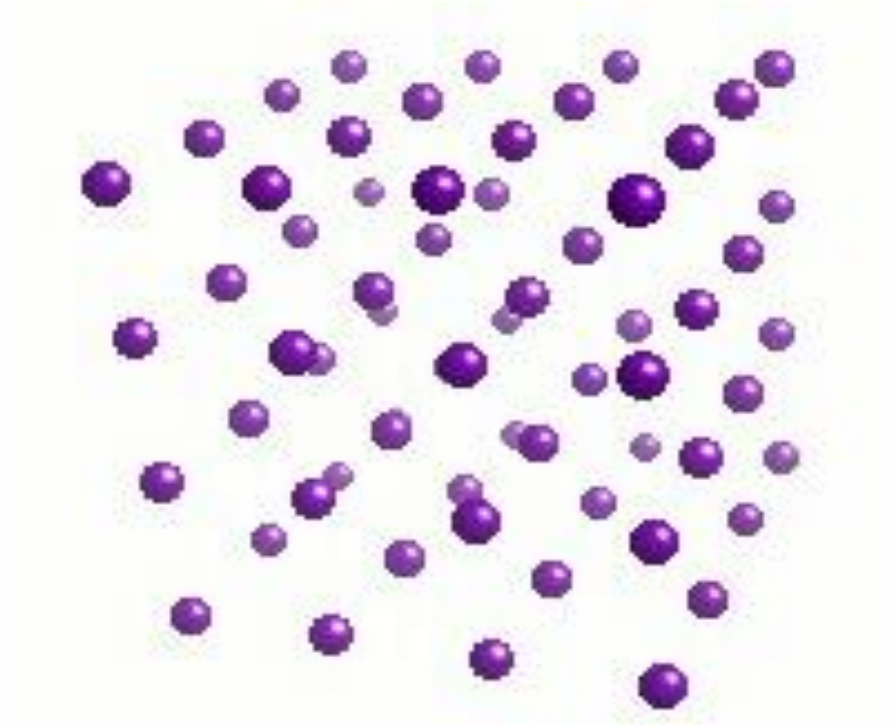
RETICULADO CRISTALINO

- **MODELO DE ESFERAS RÍGIDAS:** os átomos ou íons são representados como esferas de diâmetro fixo.
- **RETICULADO CRISTALINO:** conjunto de pontos, que podem corresponder a átomos ou grupos de átomos e que se repetem no espaço tridimensional com uma dada periodicidade.
- **CÉLULA UNITÁRIA:** agrupamento de átomos representativo de uma determinada estrutura cristalina específica.

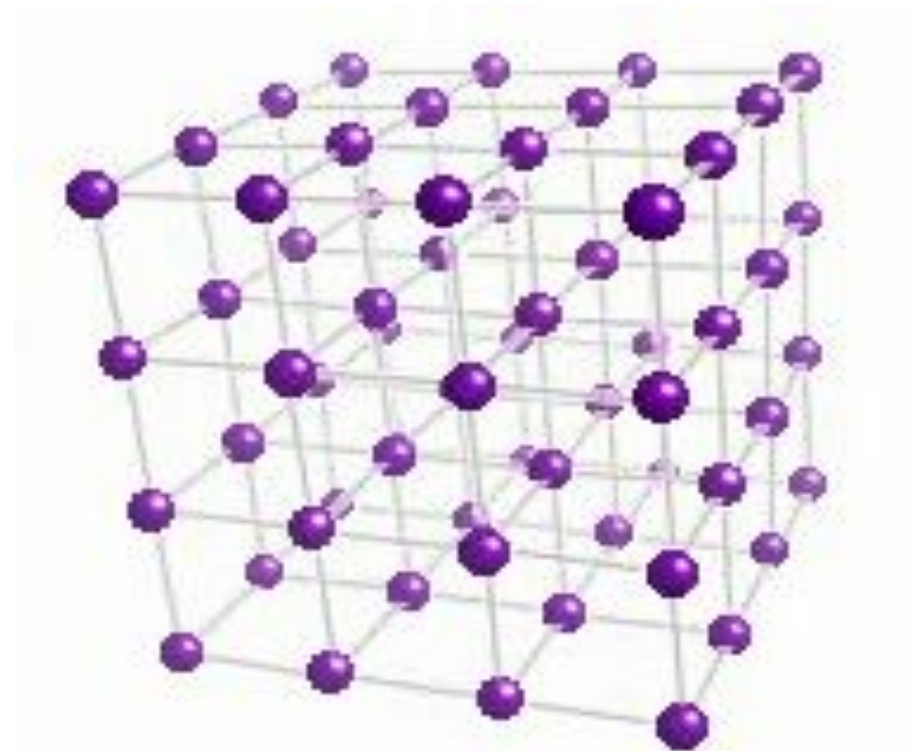


<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/index.php>

RETICULADO CRISTALINO

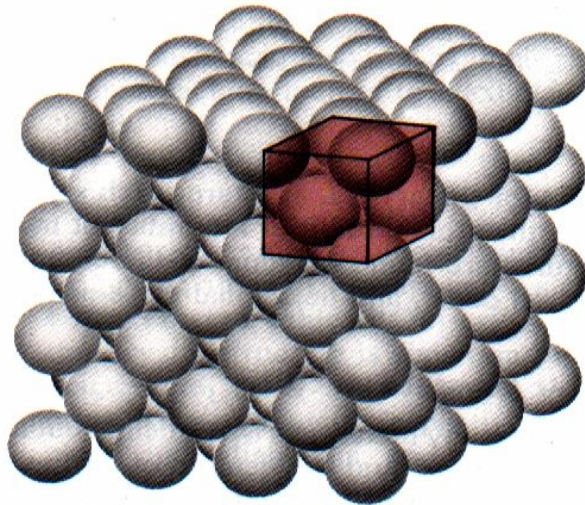


Sólido cristalino no qual os átomos são representados por esferas rígidas

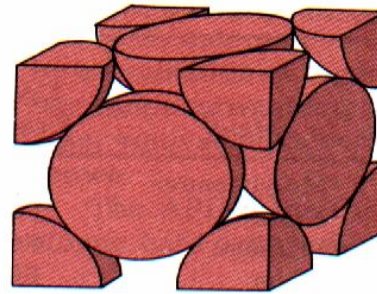


Reticulado cristalino

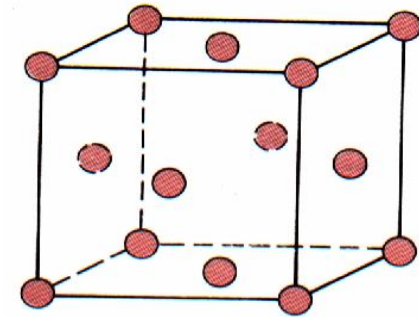
Célula Unitária



Sólido cristalino CFC



*Célula unitária
representada por
esferas rígidas (em
escala)*



*Representação de esfera
reduzida da célula unitária.
Os círculos representam as
posições ocupadas pelos átomos*

O conceito de célula unitária é usado para representar a simetria de uma determinada estrutura cristalina.

Qualquer ponto da célula unitária que for transladado de um múltiplo inteiro de **PARÂMETROS DE REDE** ocupará uma posição equivalente em outra célula unitária.

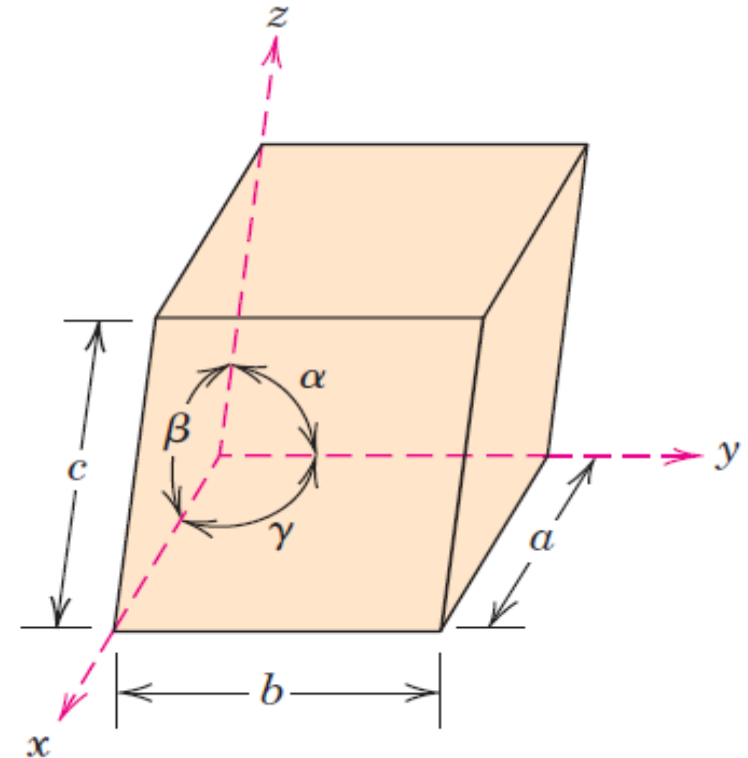
Parâmetros de rede

Geometricamente uma célula unitária pode ser representada por um paralelepípedo.

A geometria da célula unitária é univocamente descrita em termos de seis parâmetros:

o comprimento das três arestas do paralelepípedo (**a**, **b** e **c**) e os três ângulos entre as arestas (α , β e γ). Esses parâmetros são chamados

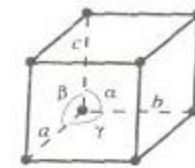
PARÂMETROS DE REDE.



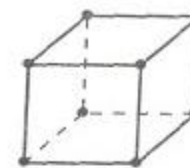
Sistemas cristalinos

Existem somente **SETE** diferentes combinações dos parâmetros de rede. Cada uma dessas combinações constitui um **SISTEMA CRISTALINO**.

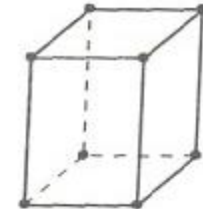
<i>Triclinic</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
<i>Monoclinic</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<i>Orthorhombic</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Tetragonal</i>	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Cubic</i>	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Trigonal</i>	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
<i>Hexagonal</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



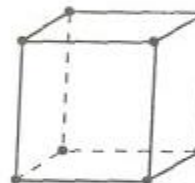
Representative
Unit Cell
(a)



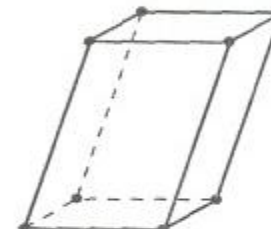
$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
CUBIC
(b)



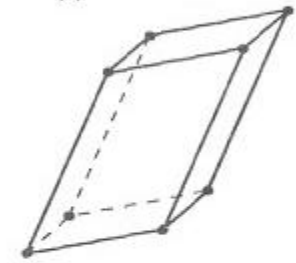
$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONAL
(c)



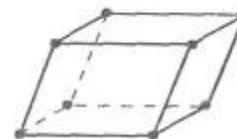
$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ORTHORHOMBIC
(d)



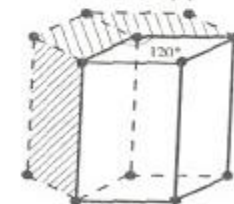
$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
MONOCLINIC
(e)



$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
TRICLINIC
(f)



$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
RHOMBOHEDRAL (TRIGONAL)
(g)

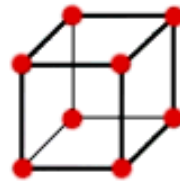


$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
HEXAGONAL
(h)

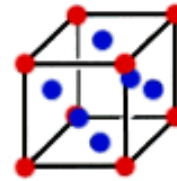
Reticulados de Bravais

9

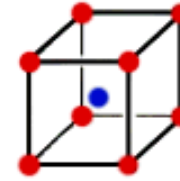
Qualquer reticulado cristalino pode ser descrito por um dos **14 RETICULADOS DE BRAVAIS**



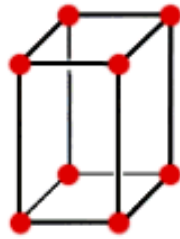
**Simple
cubic**



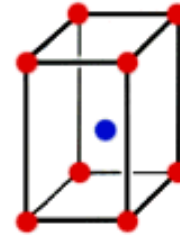
**Face-centered
cubic**



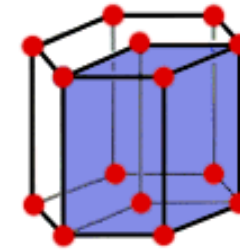
**Body-centered
cubic**



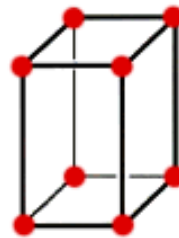
**Simple
tetragonal**



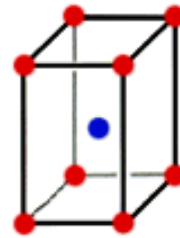
**Body-centered
tetragonal**



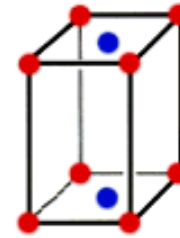
Hexagonal



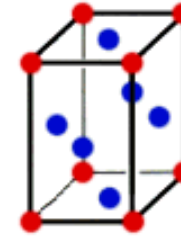
**Simple
orthorhombic**



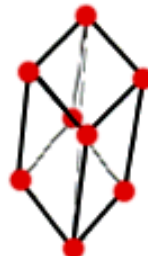
**Body-centered
orthorhombic**



**Base-centered
orthorhombic**



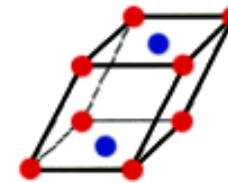
**Face-centered
orthorhombic**



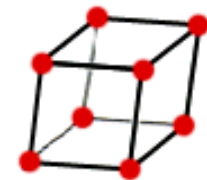
Rhombohedral



**Simple
Monoclinic**



**Base-centered
monoclinic**

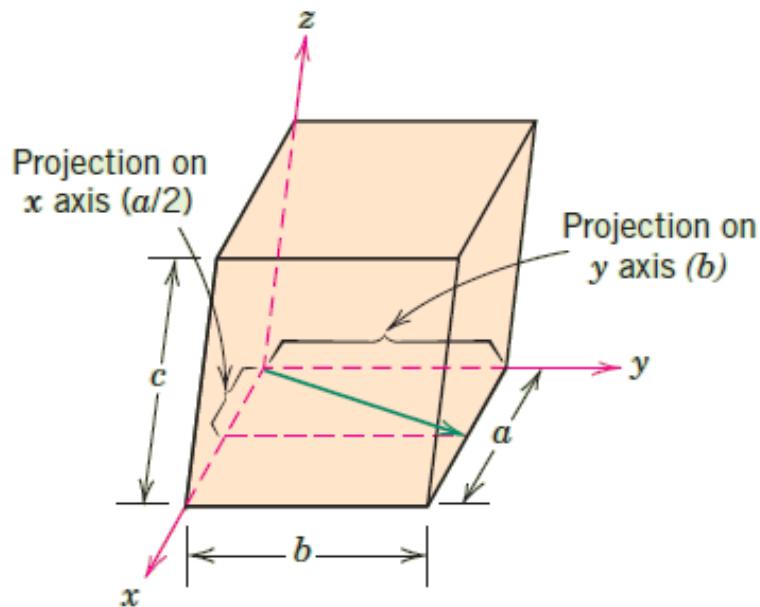


Triclinic

Índices de Miller: Direções Cristalográficas

- **DIREÇÃO CRISTALOGRÁFICA:** vetor que une dois pontos da rede cristalina.
- Procedimento para determinação dos índices de Miller de uma direção cristalográfica
 - transladar o “vetor direção” de maneira que ele passe pela origem do sistema de coordenadas.
 - determinar a projeção do vetor em cada um dos três eixos de coordenadas. Essas projeções devem ser medidas em termos dos parâmetros de rede (a, b, c)
 - multiplicar ou dividir esses três números por um fator comum, tal que os três números resultantes sejam os menores inteiros possíveis.
 - representar a direção escrevendo os três números entre colchetes: **[u v w]**

Direções cristalográficas : exemplo



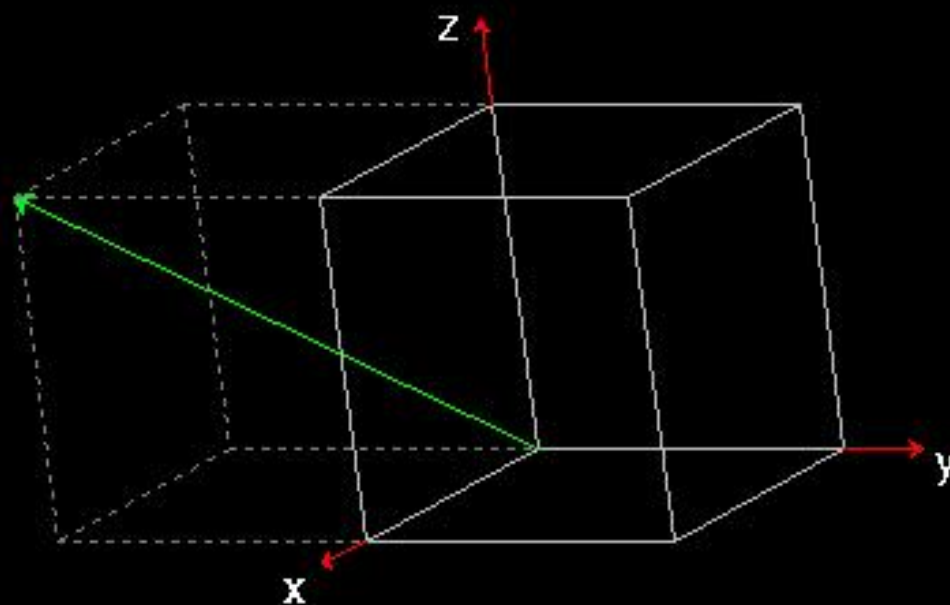
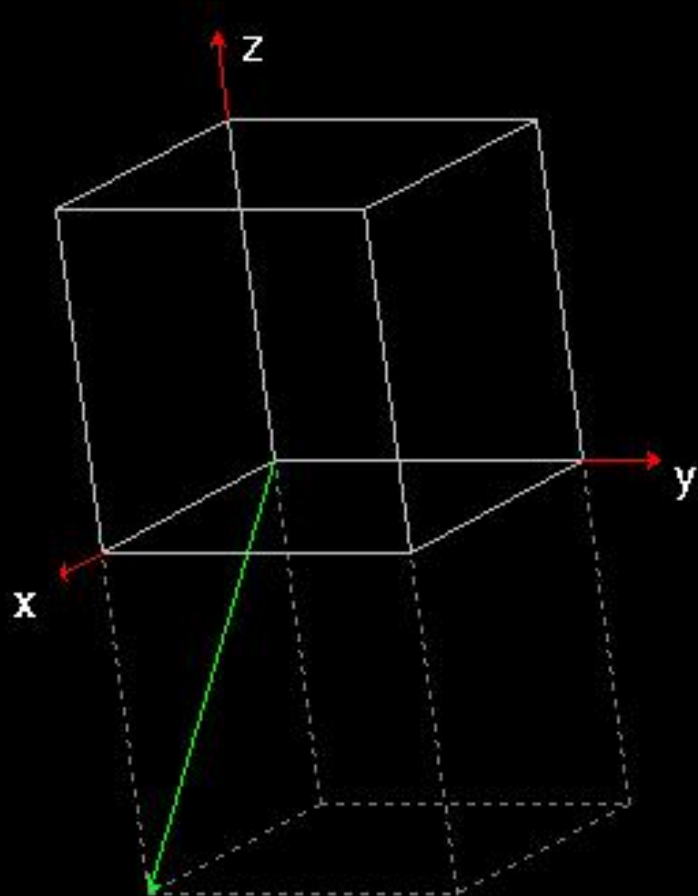
	x	y	z
projeções	$\frac{1}{2}a$	$1b$	$0c$
projeções em termos de a,b e c	$\frac{1}{2}$	1	0
redução a mínimos inteiros	1	2	0
notação	[120]		

FAMÍLIA DE DIREÇÕES: conjunto de direções equivalentes, ou seja, conjunto de direções que possuem o mesmo espaçamento atômico.

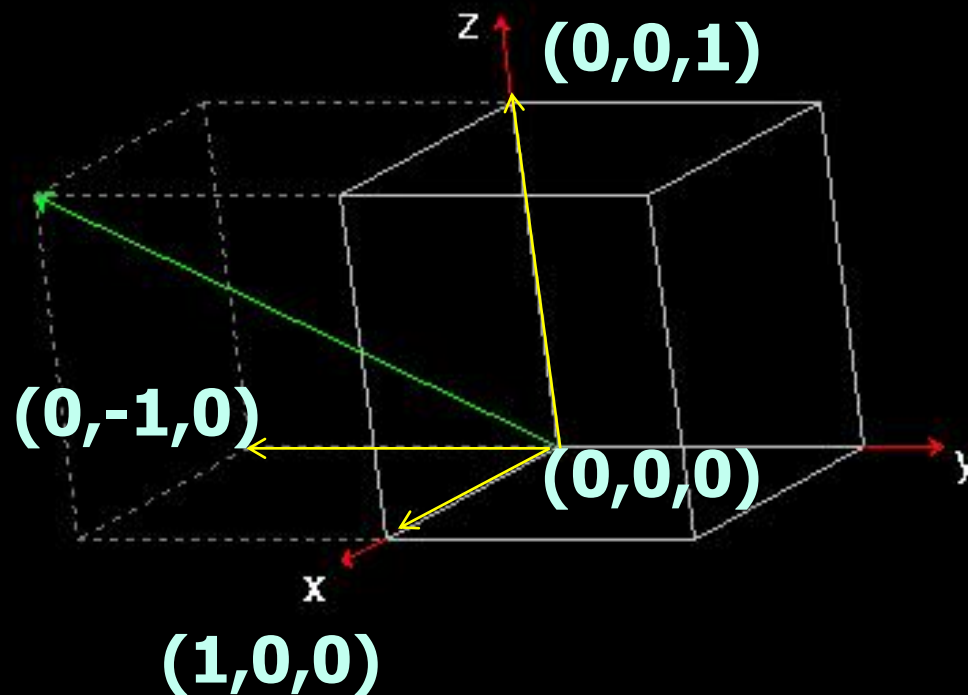
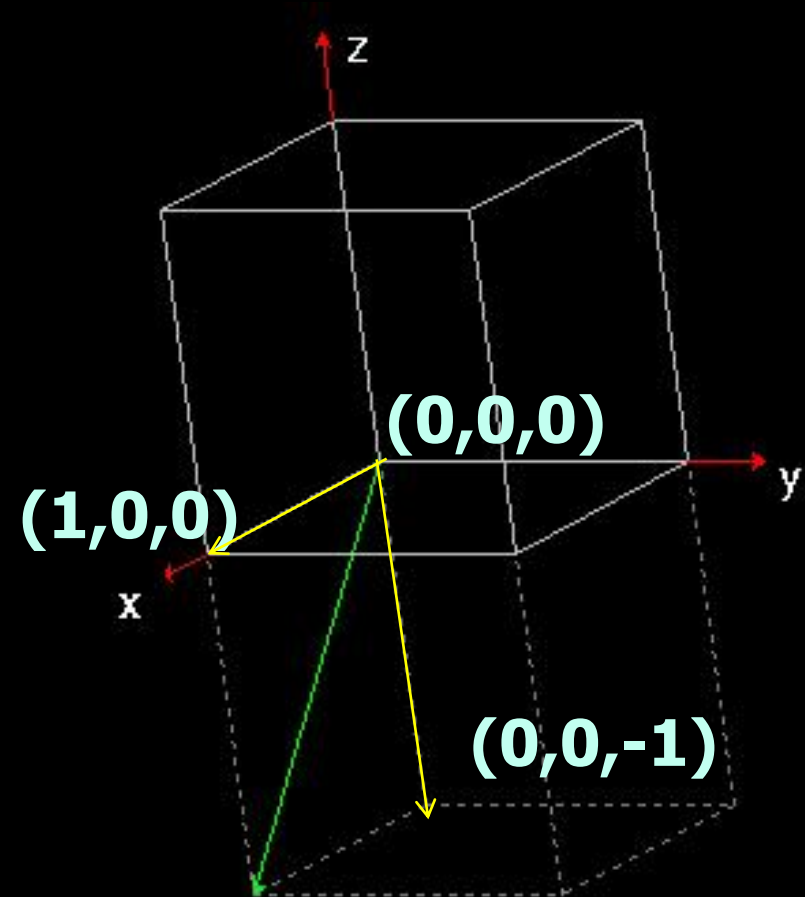
Famílias de direções são representadas por $\langle uvw \rangle$.

Por exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\langle 100 \rangle$ é composta pelas direções [100], [010], [001], $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ e $[00\bar{1}]$.

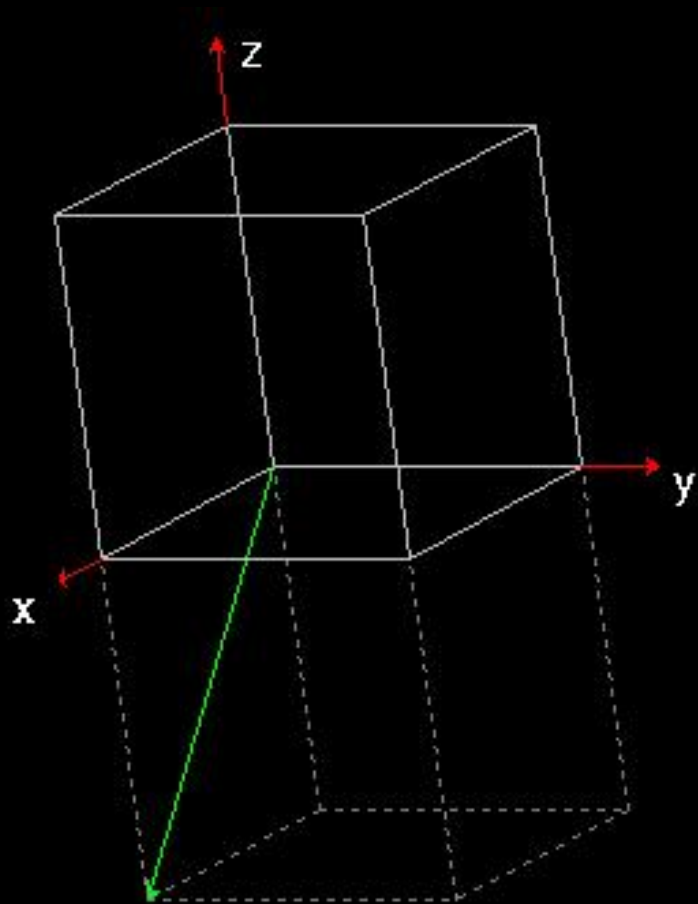
DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



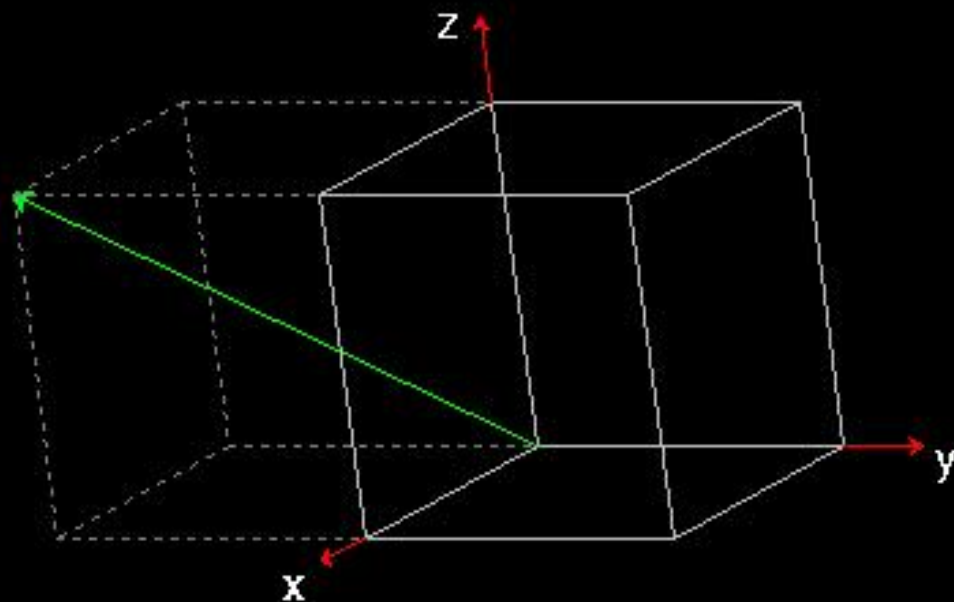
DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



DIREÇÕES CRISTALOGRÁFICAS : EXEMPLOS



$[10\bar{1}]$



$[1\bar{1}1]$

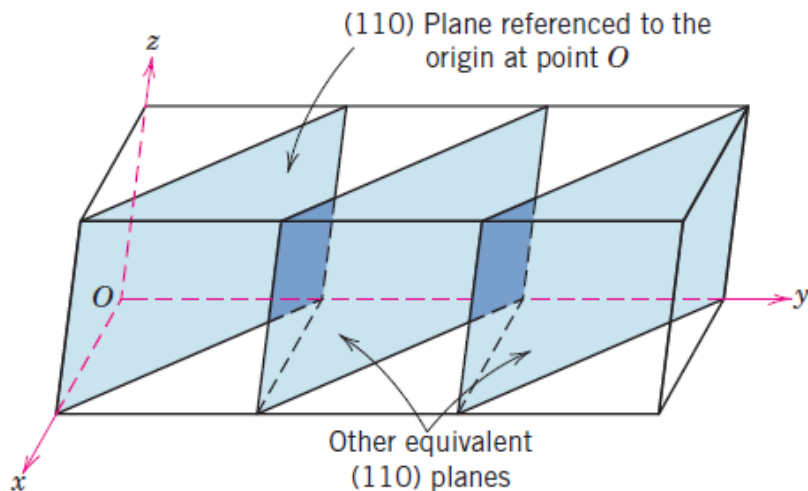
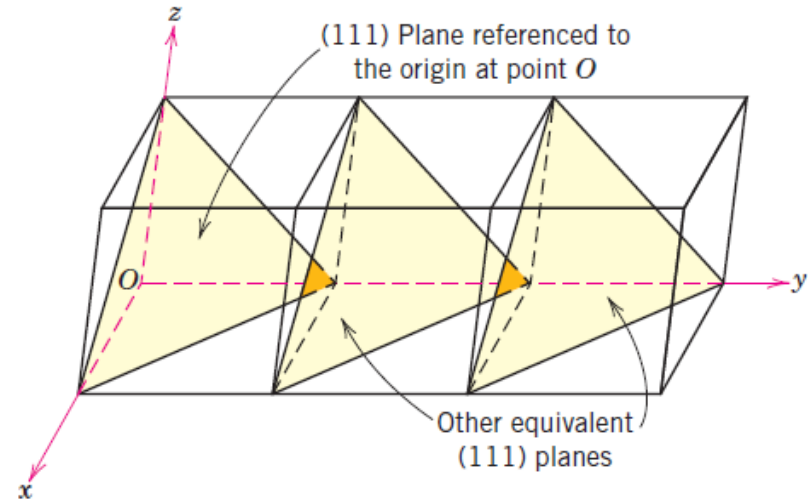
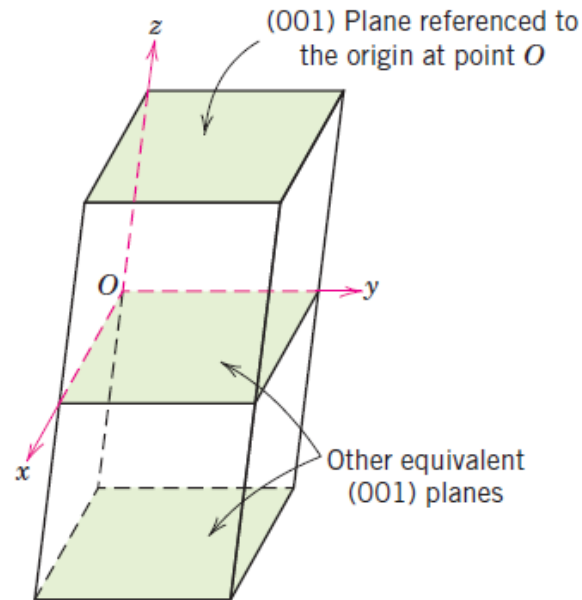
Índices de Miller: planos cristalográficos

Determinação dos índices de Miller de um plano cristalográfico

- determinar os interceptos do plano com os eixos do sistema de coordenadas em termos dos parâmetros de rede a , b e c . Se o plano passar pela origem, transladar o plano para uma nova posição no sistema de coordenadas.
- obter os recíprocos desses três interceptos. Se o plano for paralelo a um dos eixos, considera-se o intercepto infinito e o seu recíproco zero.
- representar na forma $(h\ k\ l)$

Nota: às vezes é necessário multiplicar os três números resultantes por um fator comum para assim obter três índices inteiros.

Planos Cristalográficos

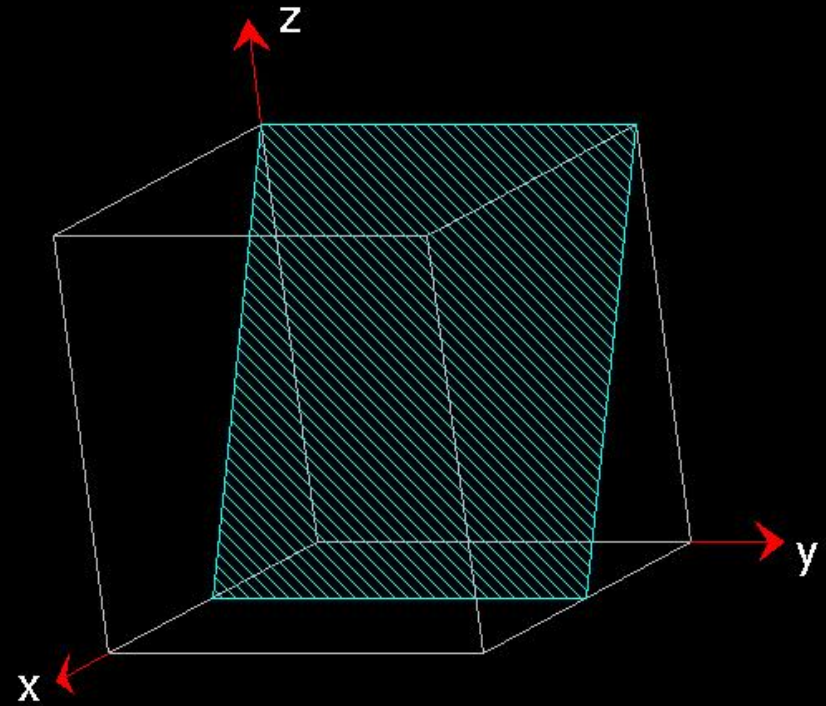
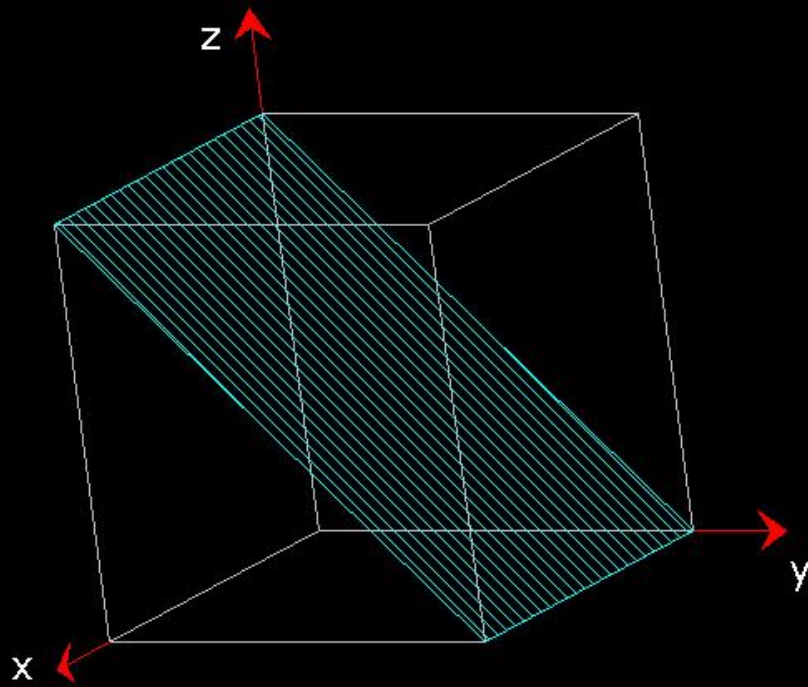


FAMÍLIA DE PLANOS: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes, ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. Famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$.

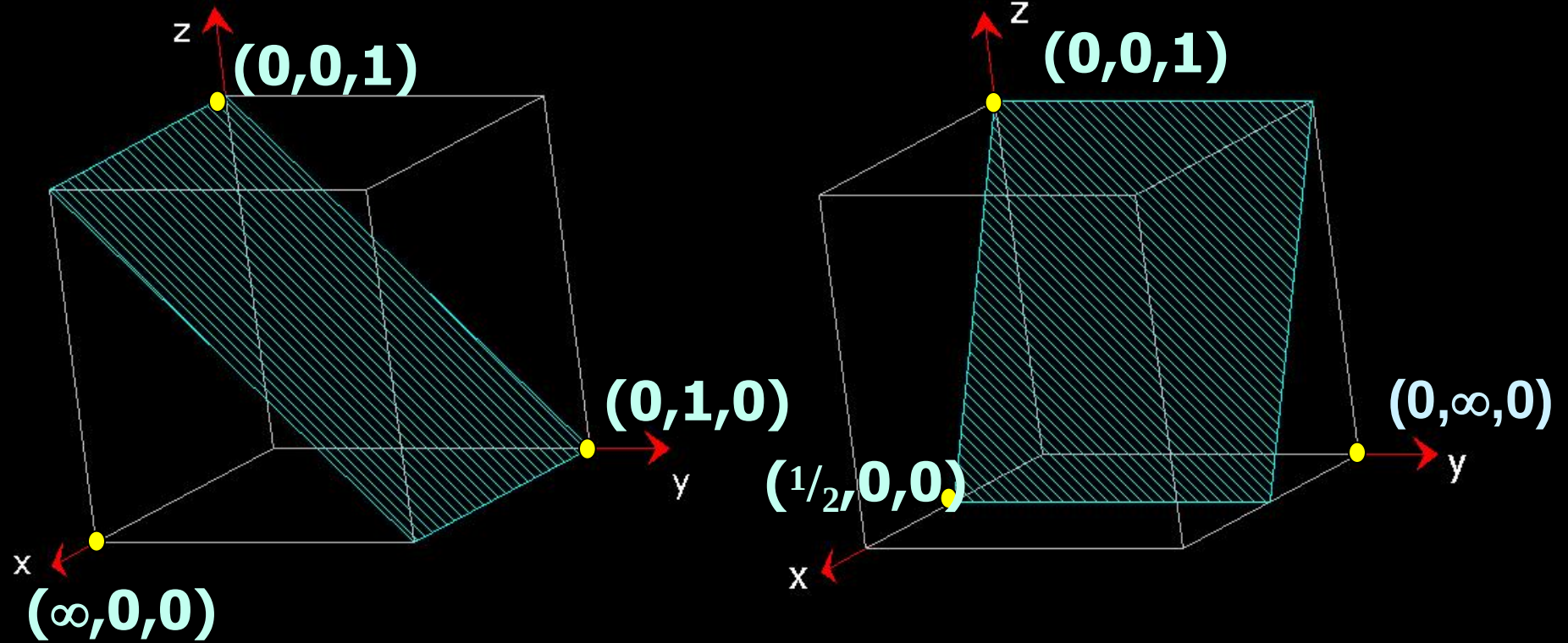
Por exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\{111\}$ é composta pelos planos:

$$(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), \\ (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}) \text{ e } (\bar{1}\bar{1}\bar{1}).$$

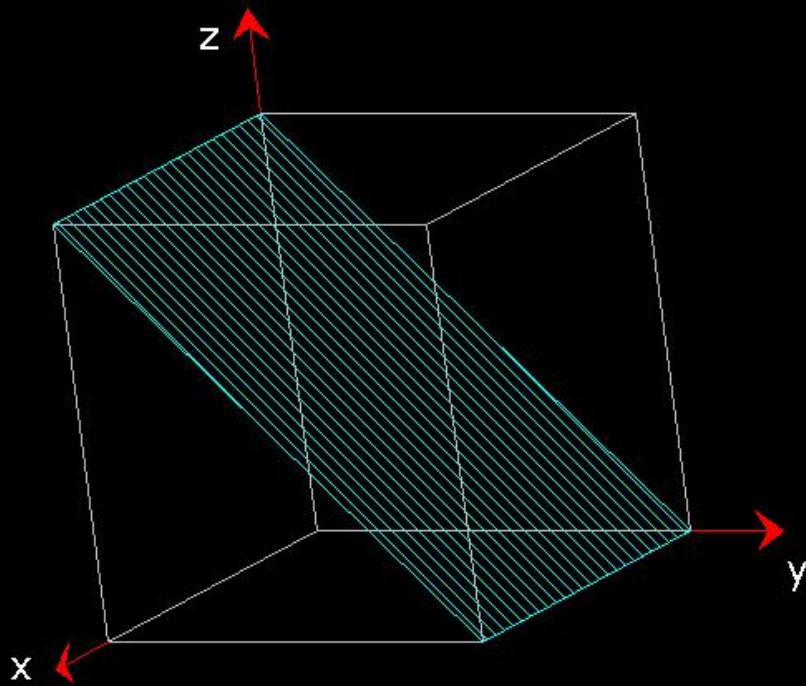
PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EJEMPLOS



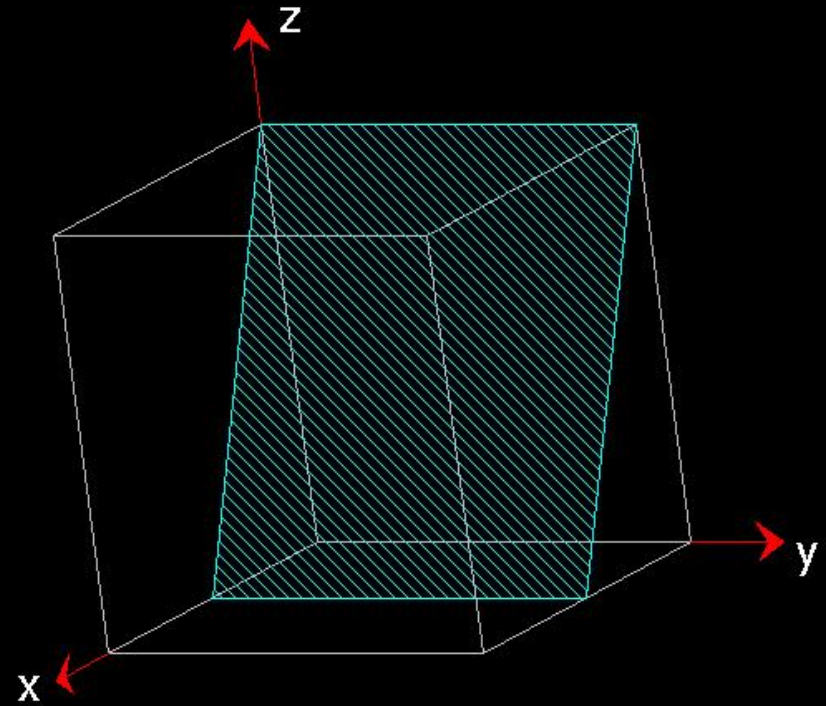
PLANOS CRISTALOGRAFICOS : EXEMPLOS



PLANOS CRISTALOGRÁFICOS : EJEMPLOS



(011)



(201)

Densidade Atômica Linear (DL)

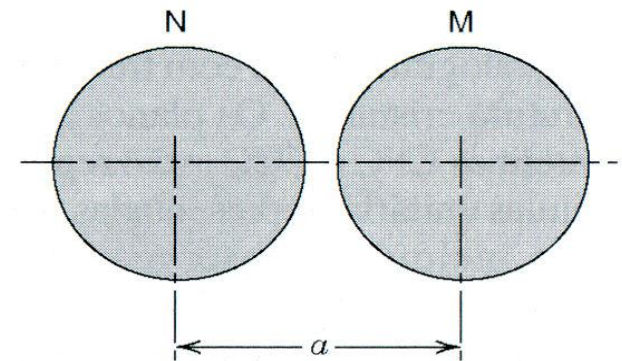
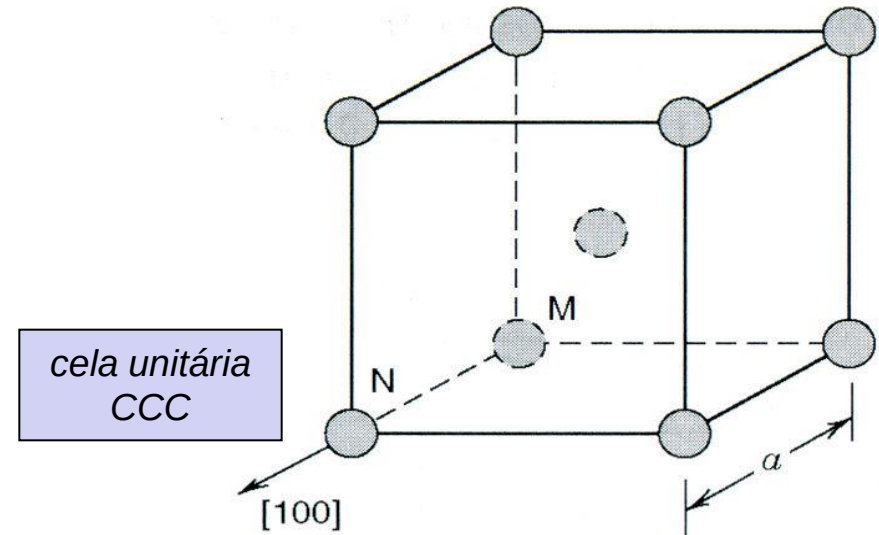
$$D_L = \frac{L_{\text{atomos}}}{L_{\text{linha}}} = \frac{L_A}{L_L}$$

$$L_L = \text{aresta} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

$$L_A = 2R$$

Assim :

$$D_L = \frac{L_A}{L_L} = \frac{2R}{\frac{4R}{\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866$$



CCC – direção [100]

Densidade Atômica Planar (DP)

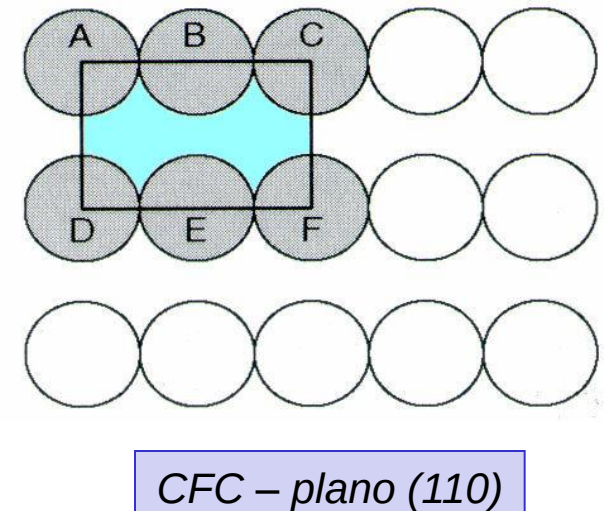
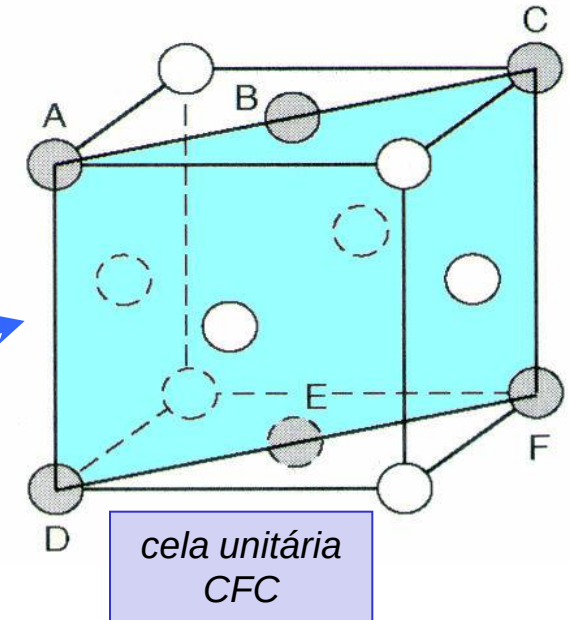
$$DP = \frac{\text{Área}_{\text{átomos no plano}}}{\text{Área}_{\text{plano}}} = \frac{A_C}{A_P}$$

$$A_P = (\overline{AC})(\overline{AD}) = (4R)(2R\sqrt{2}) = 8R^2\sqrt{2}$$

$$A_C = (2)\pi R^2$$

Assim :

$$DP = \frac{A_C}{A_P} = \frac{2\pi R^2}{8R^2\sqrt{2}} = 0,555$$



Fator de Empacotamento Atômico (FEA)

$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}}$$

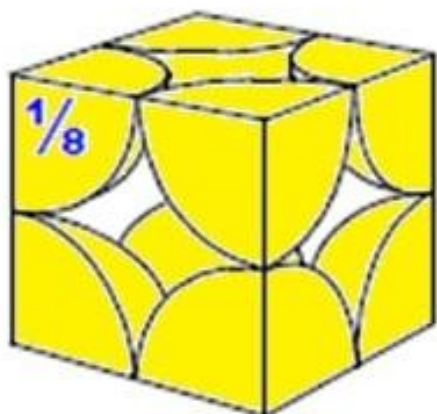
Exemplo: empacotamento atômico da estrutura CFC

$$FEA_{CFC} = \frac{4 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)}{a^3} = \frac{4 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)}{(2R\sqrt{2})^3} = 0,74$$

Estrutura Cúbica Simples (CS)

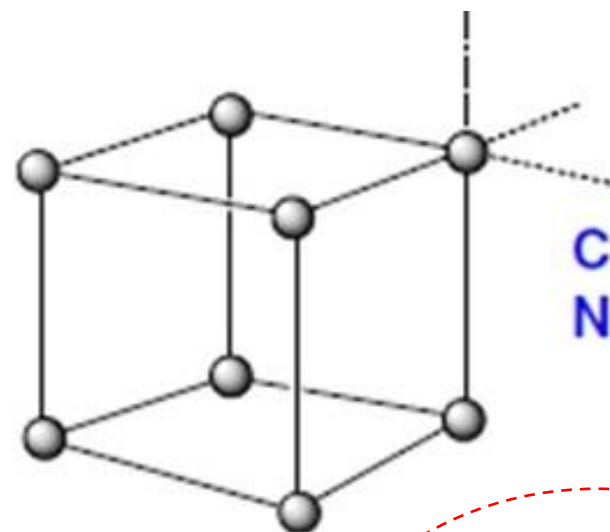
Simple Cubic

e.g. Po



52% volume occupied

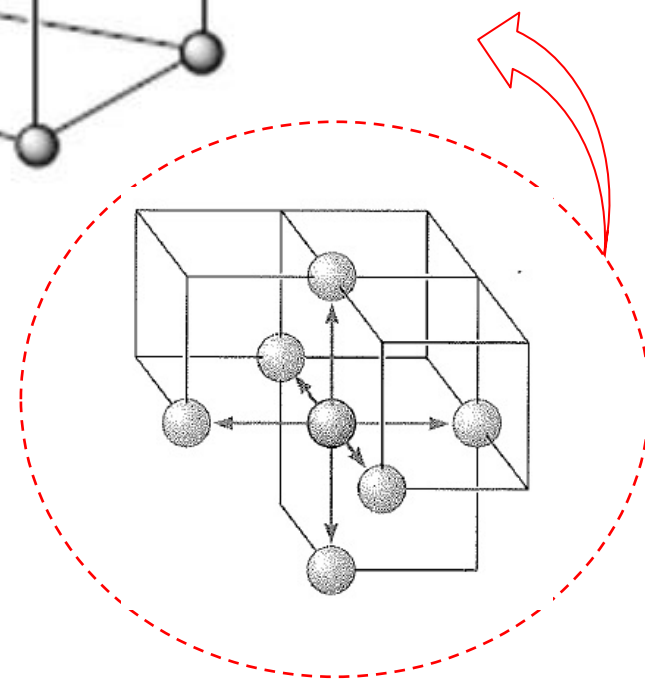
$(8 \times \frac{1}{8}) = 1$ atom in unit cell

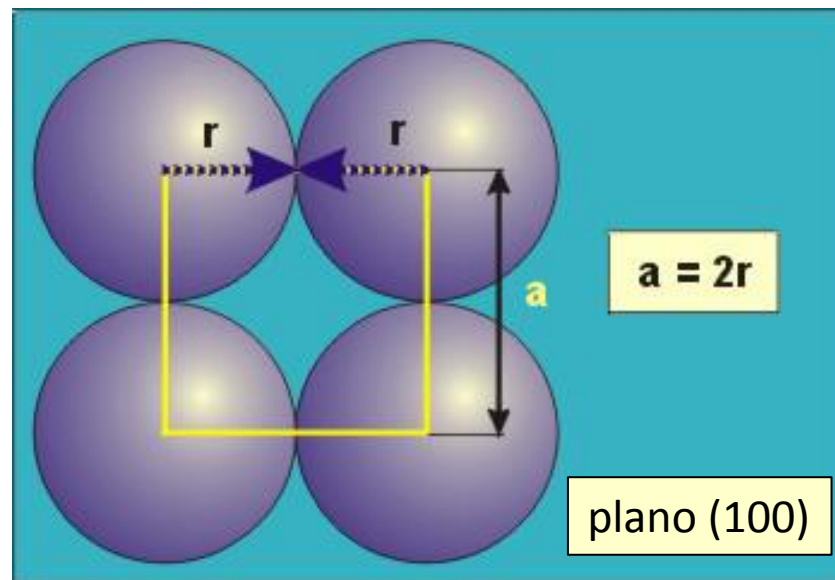
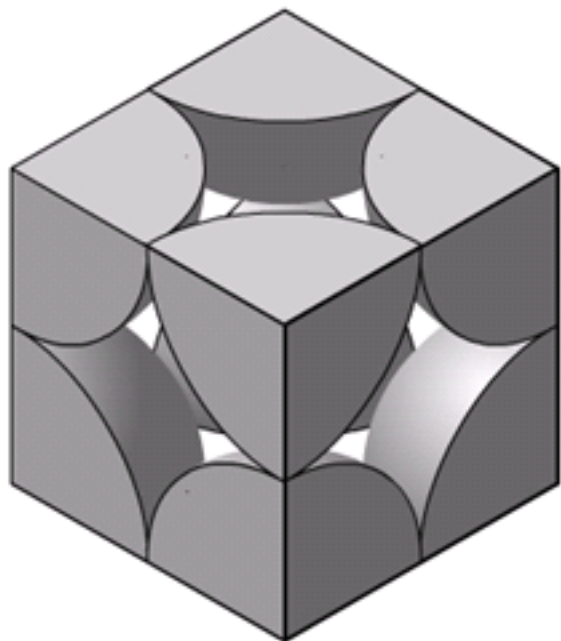


Coordination Number 6

Número de Coordenação (“coordination number”)

O número de vizinhos mais próximos de um átomo em uma determinada estrutura é denominado *número de coordenação*.





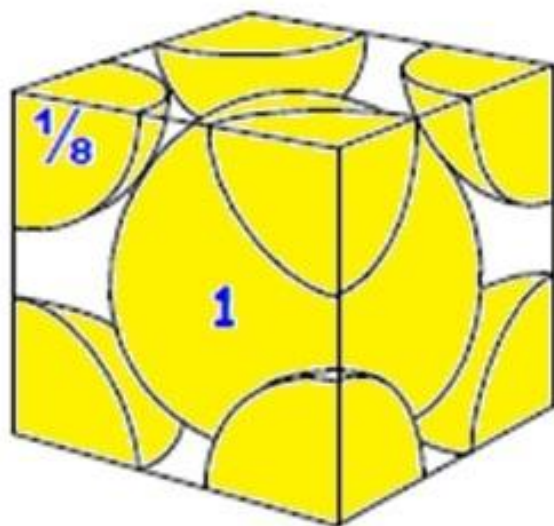
- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por:

$$a = 2r$$

- O número de átomos por célula unitária é igual a 1.
- O **número de coordenação** é igual a 6.
- Exemplo de elemento que cristaliza na estrutura CS: Po

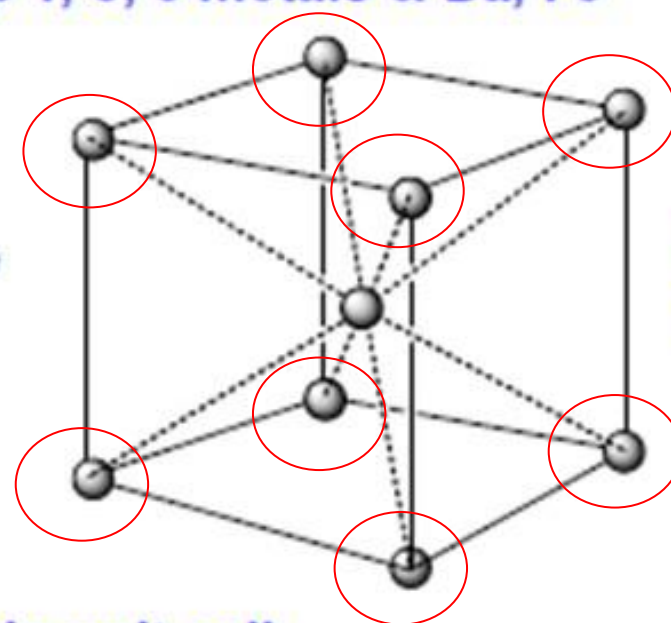
Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

Body-Centred Cubic e.g. Group 1, 5, 6 metals & Ba, Fe



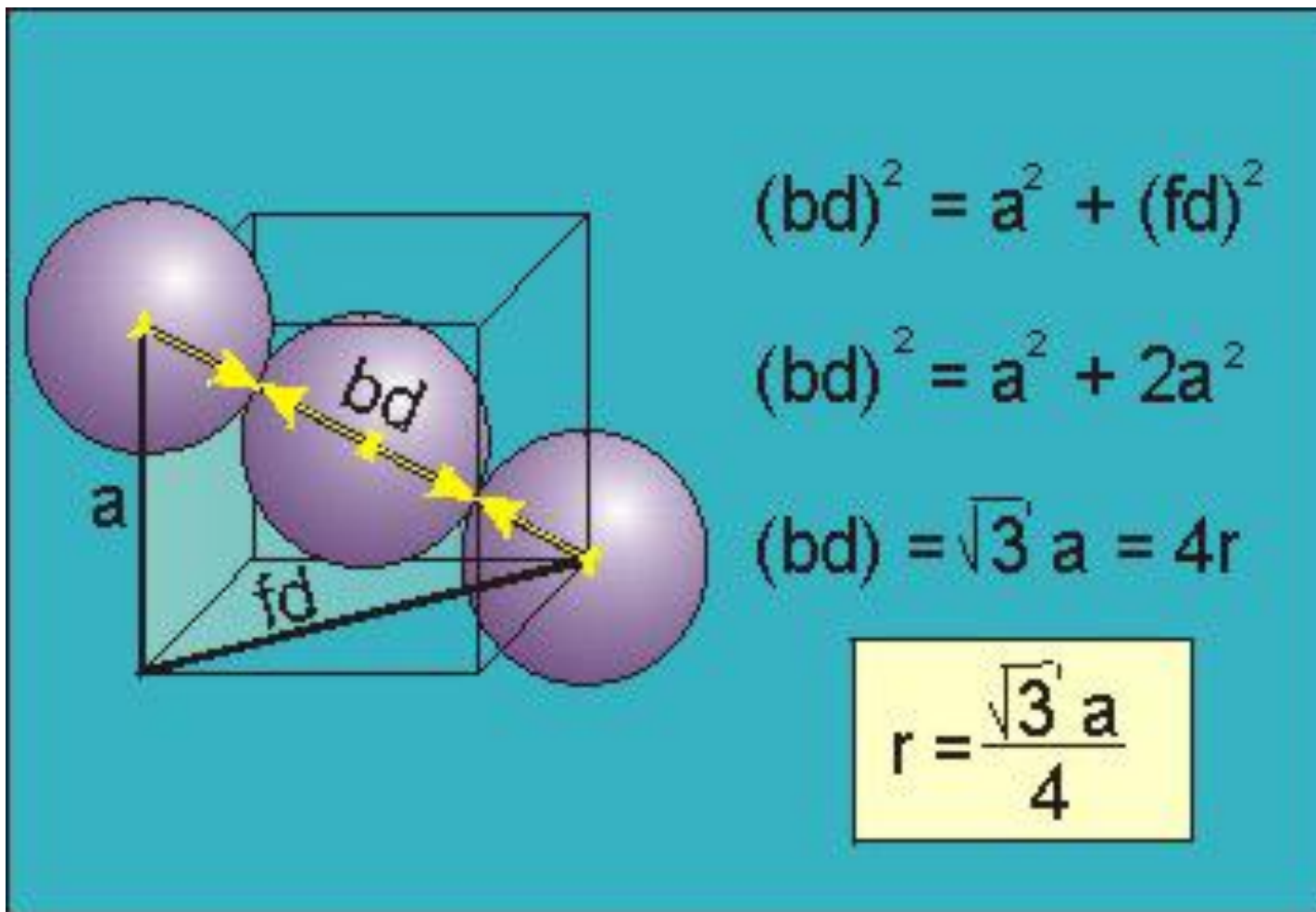
68% volume occupied

$$1 + (8 \times \frac{1}{8}) = 2 \text{ atoms in unit cell}$$

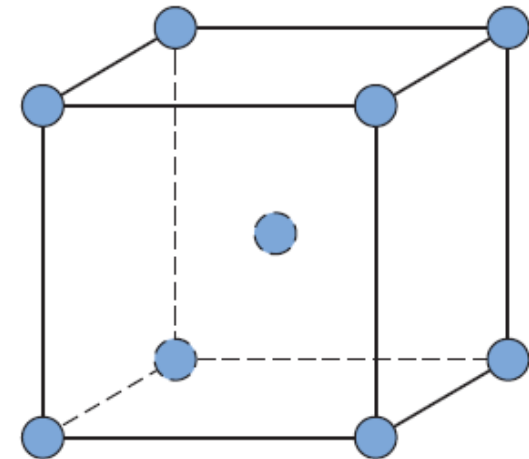
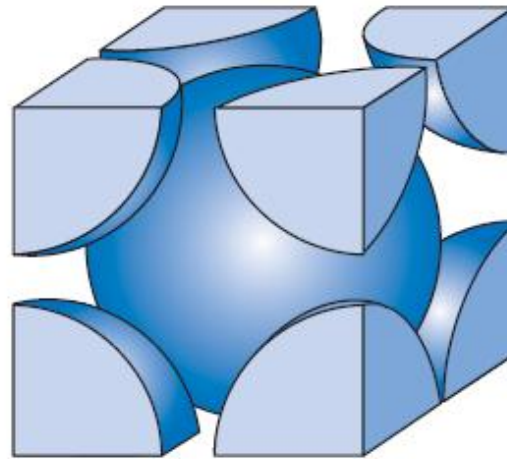
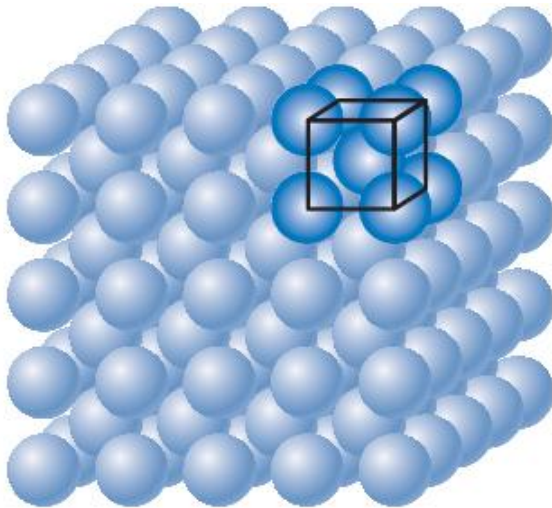


Coordination Number 8

Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

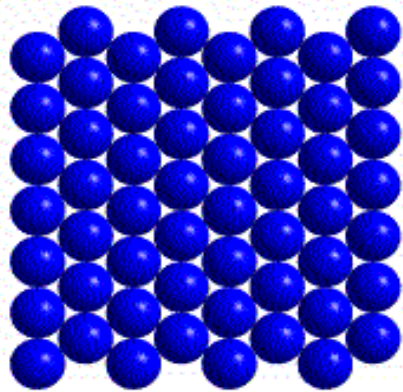


- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por:
- O número de átomos por célula unitária é igual a 2.
- O **número de coordenação** é igual a 8.
- Exemplo de metais CCC: Ba, Cr, Cs, Fe- α , Fe- δ , Hf- β , K, Li, Mo, Nb, Na, Rb, Ta, Ti- β , V, W, Zr- β

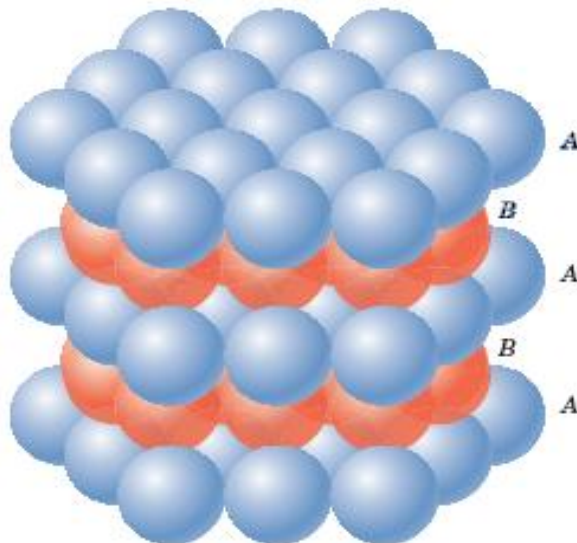
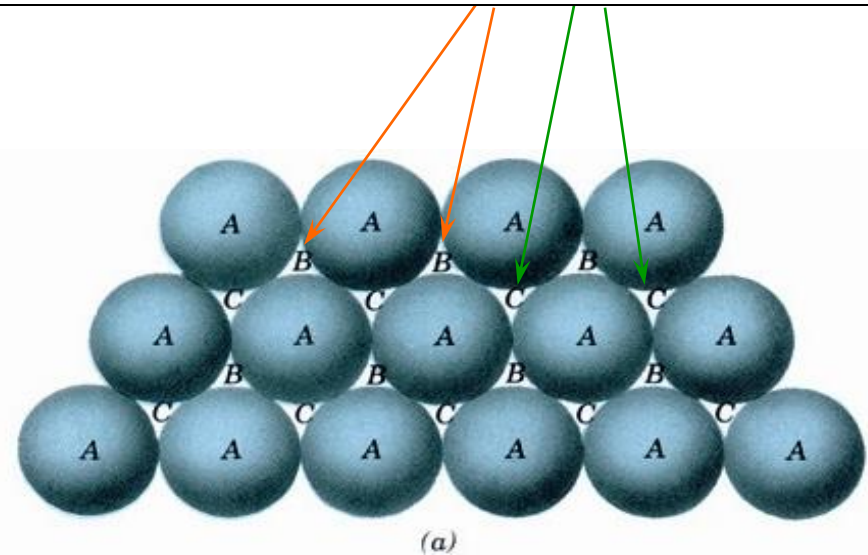
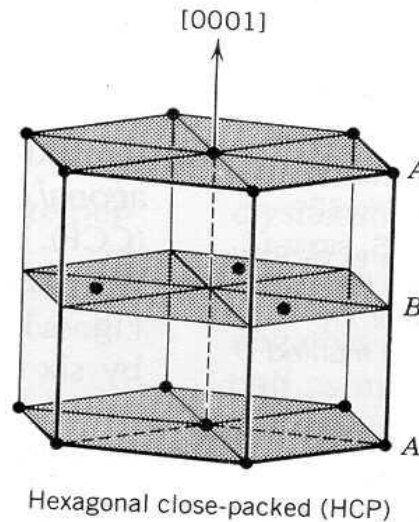
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

Estruturas Compactas : Empacotamento HC

28

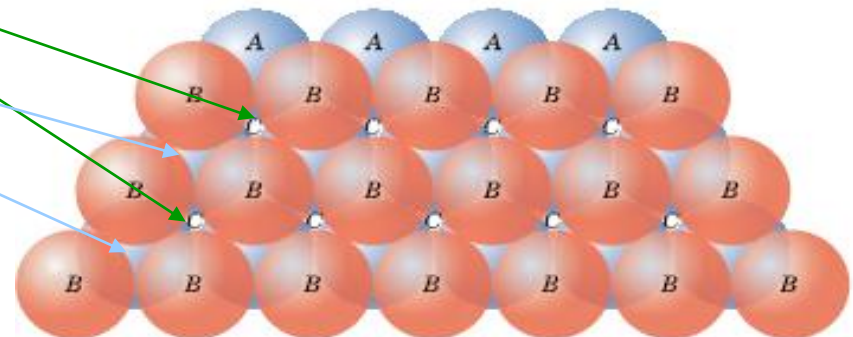


Plano compacto formado por esferas rígidas (A).
Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.

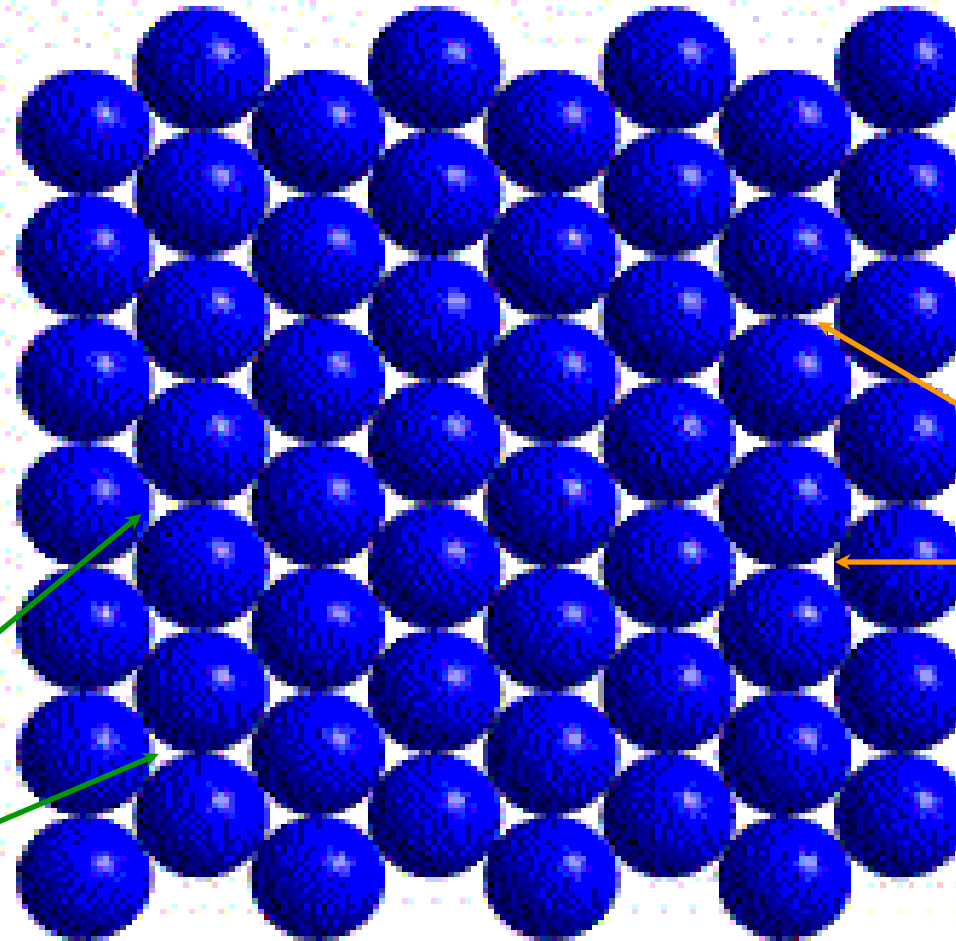


A C

A...B...A...B...



Hexagonal Compacta (HC)



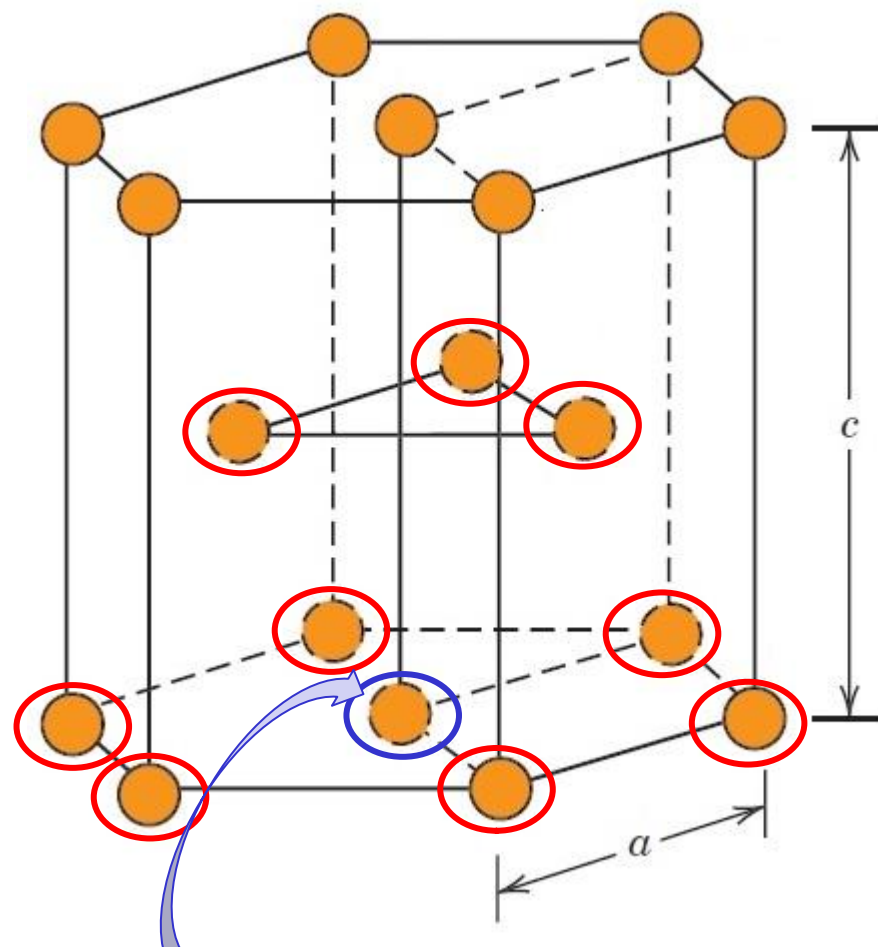
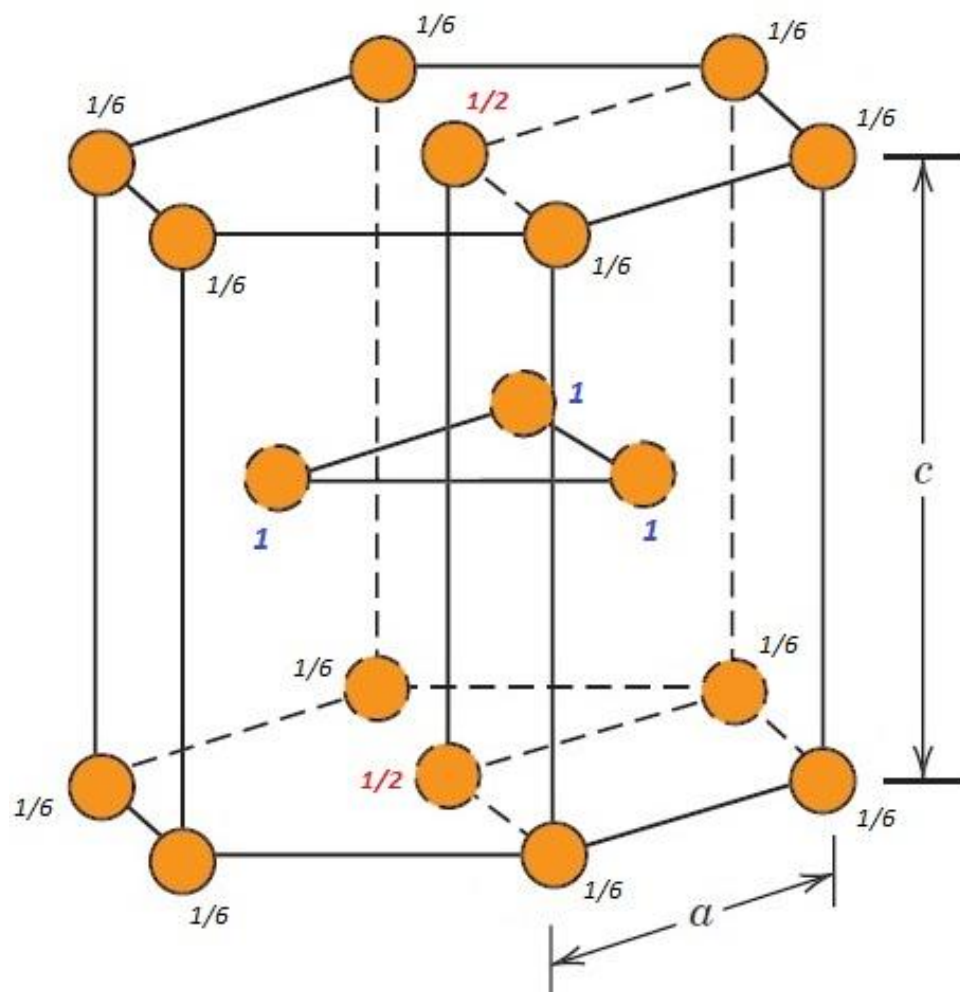
Posições A

Posições B

Posições C

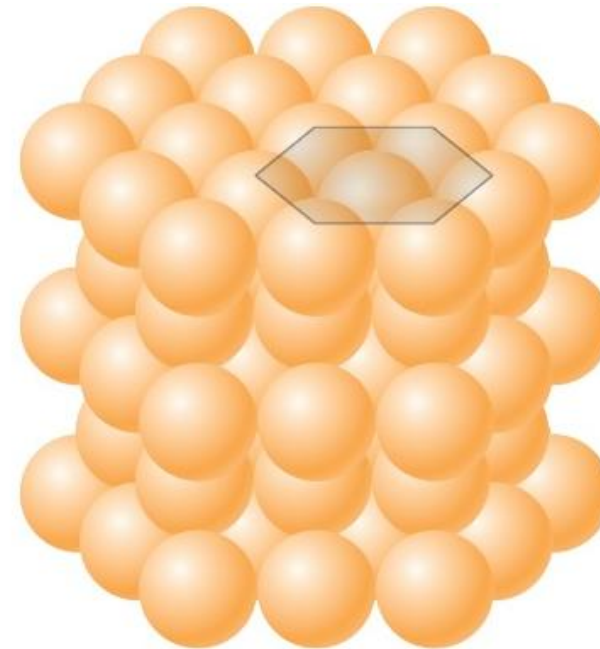
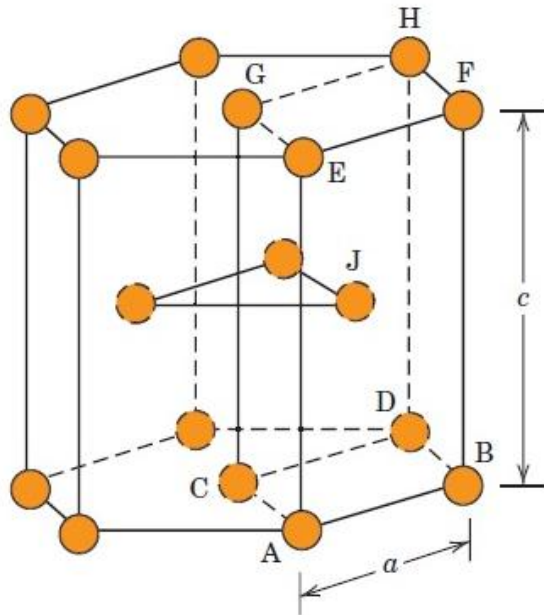
Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

$$12 * \frac{1}{6} + 2 * \frac{1}{2} + 3 * 1 = 6$$



Número de Coordenação = 12 (6 no mesmo plano, 3 acima e 3 abaixo)

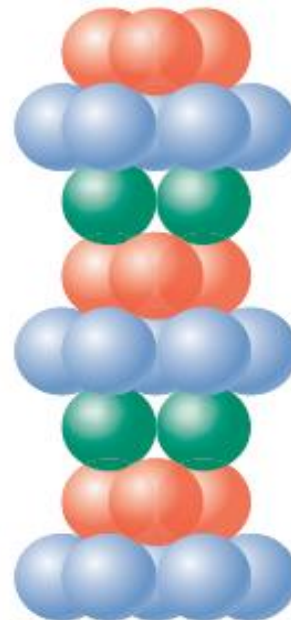
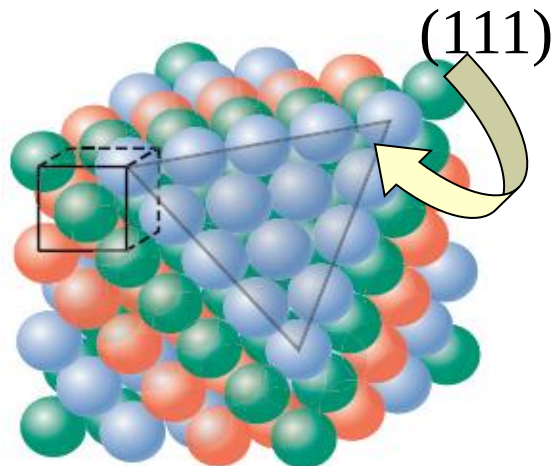
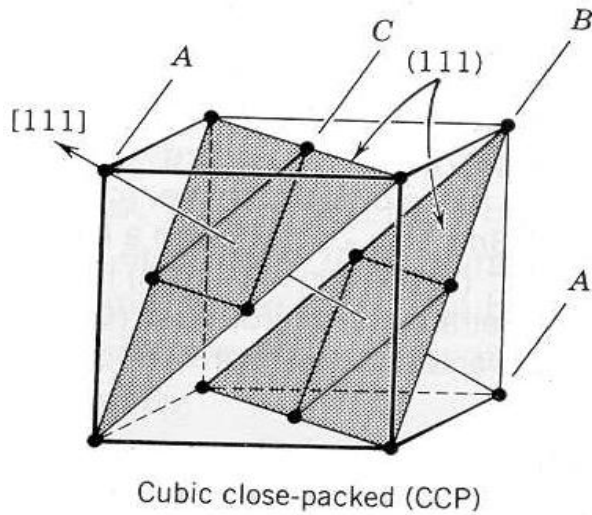
Estrutura Hexagonal Compacta (HC)



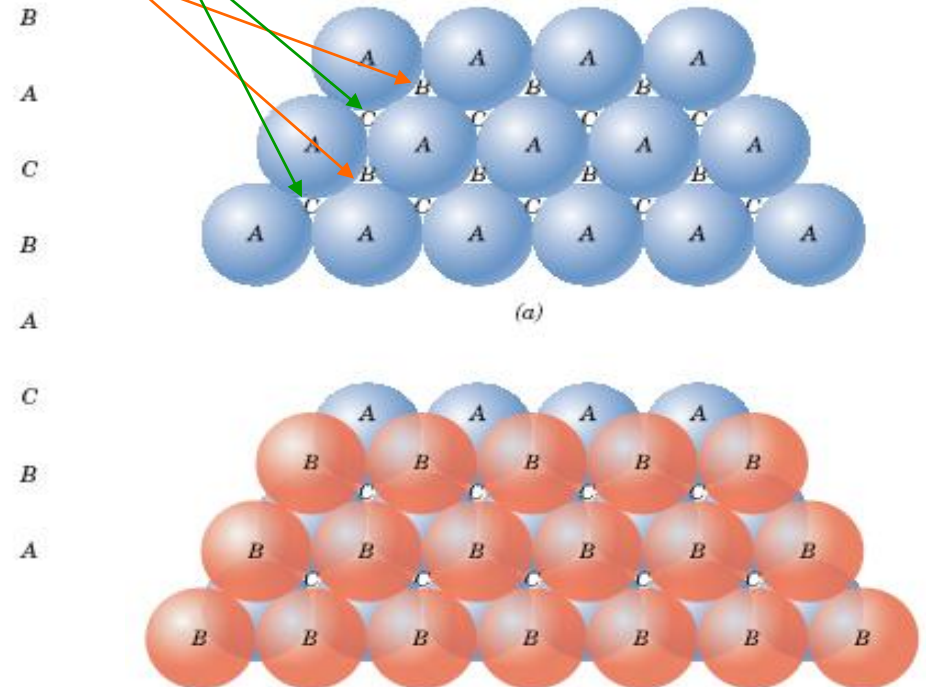
- $c/a = 1,633$ (ideal).
- O número de átomos por célula unitária é igual a 6.
- O **número de coordenação** é igual a 12.
- O FEA é igual a 0,74.
- Exemplos de metais HC: Be, Cd, Co- α , Hf- α , Mg, Os, Re, Ru, Ti- α , Y, Zn, Zr- α

Estruturas Compactas: Empacotamento CFC

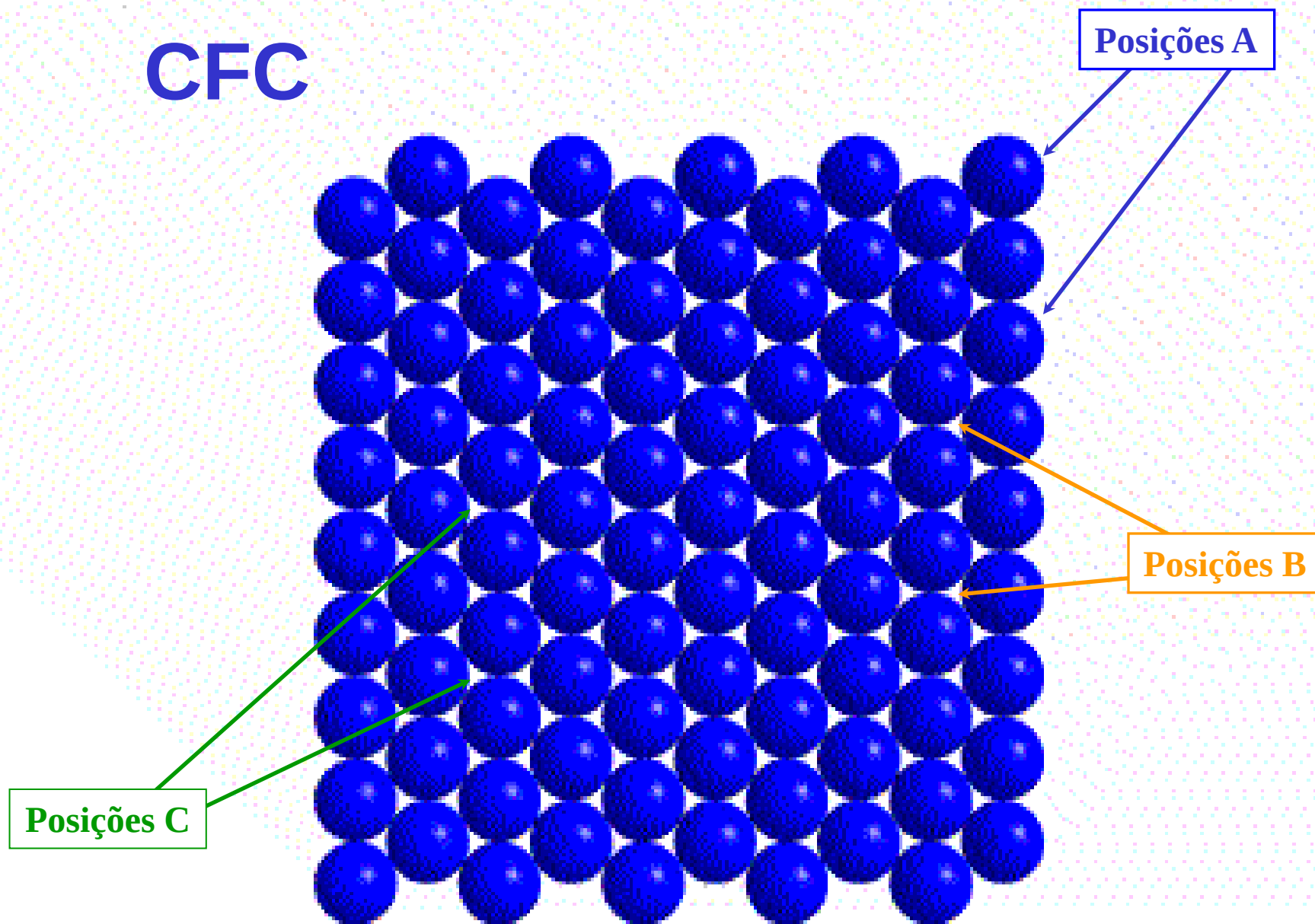
32



Plano compacto formado por esferas rígidas (A). Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.

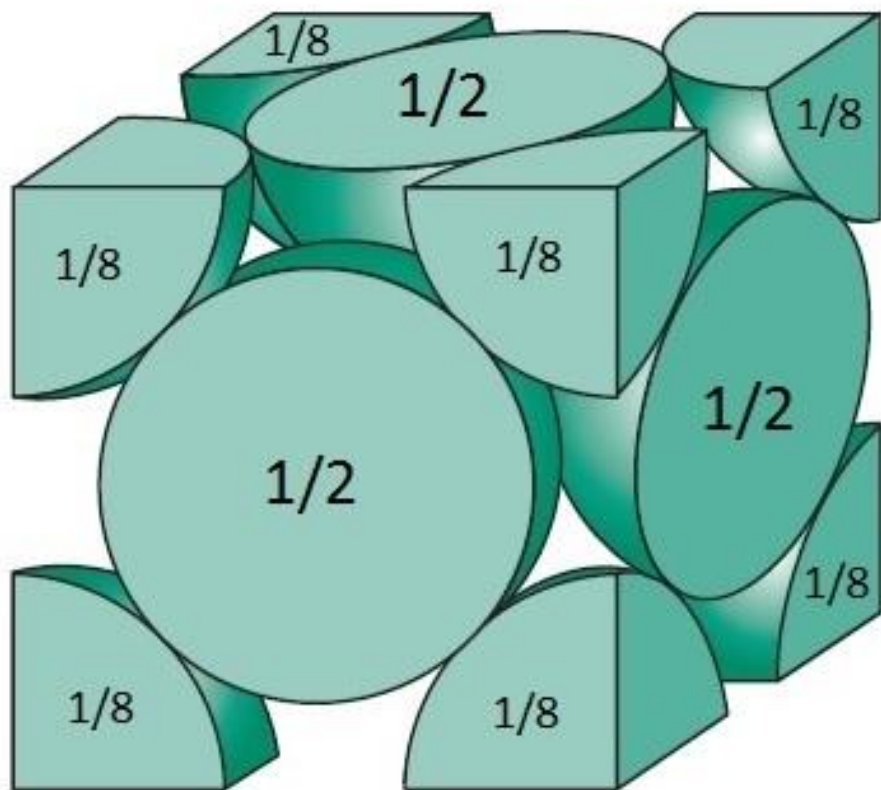


CFC

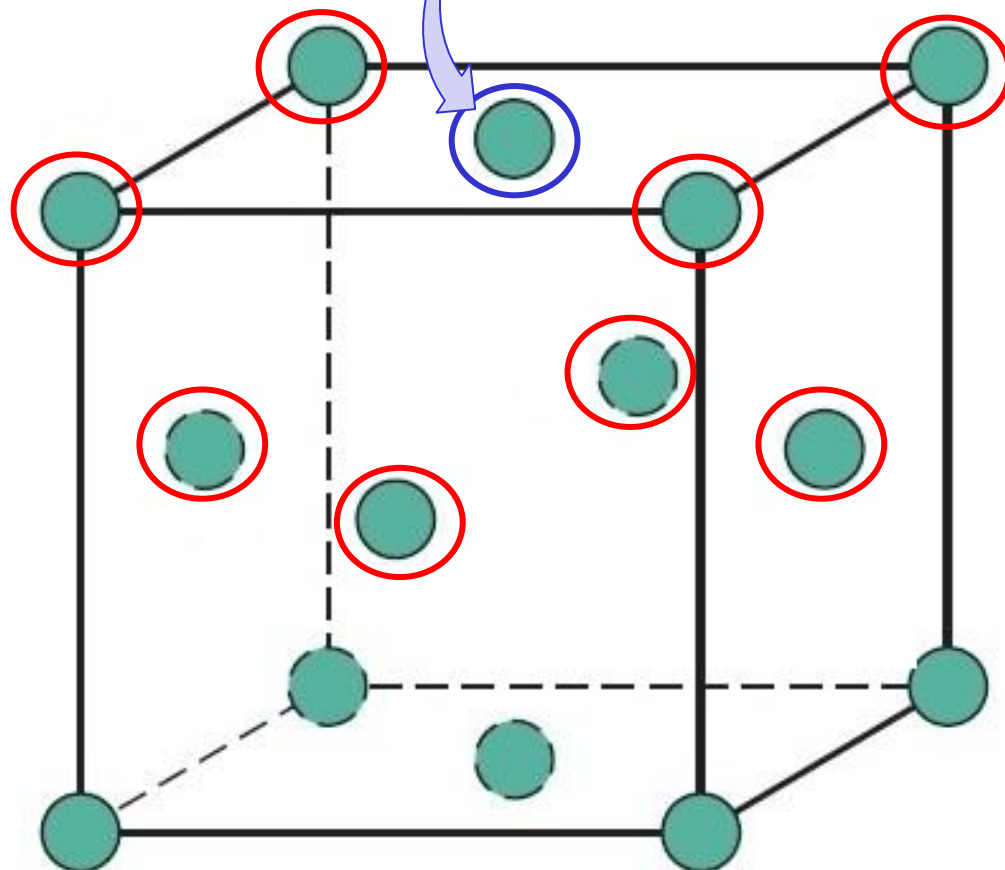


Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)

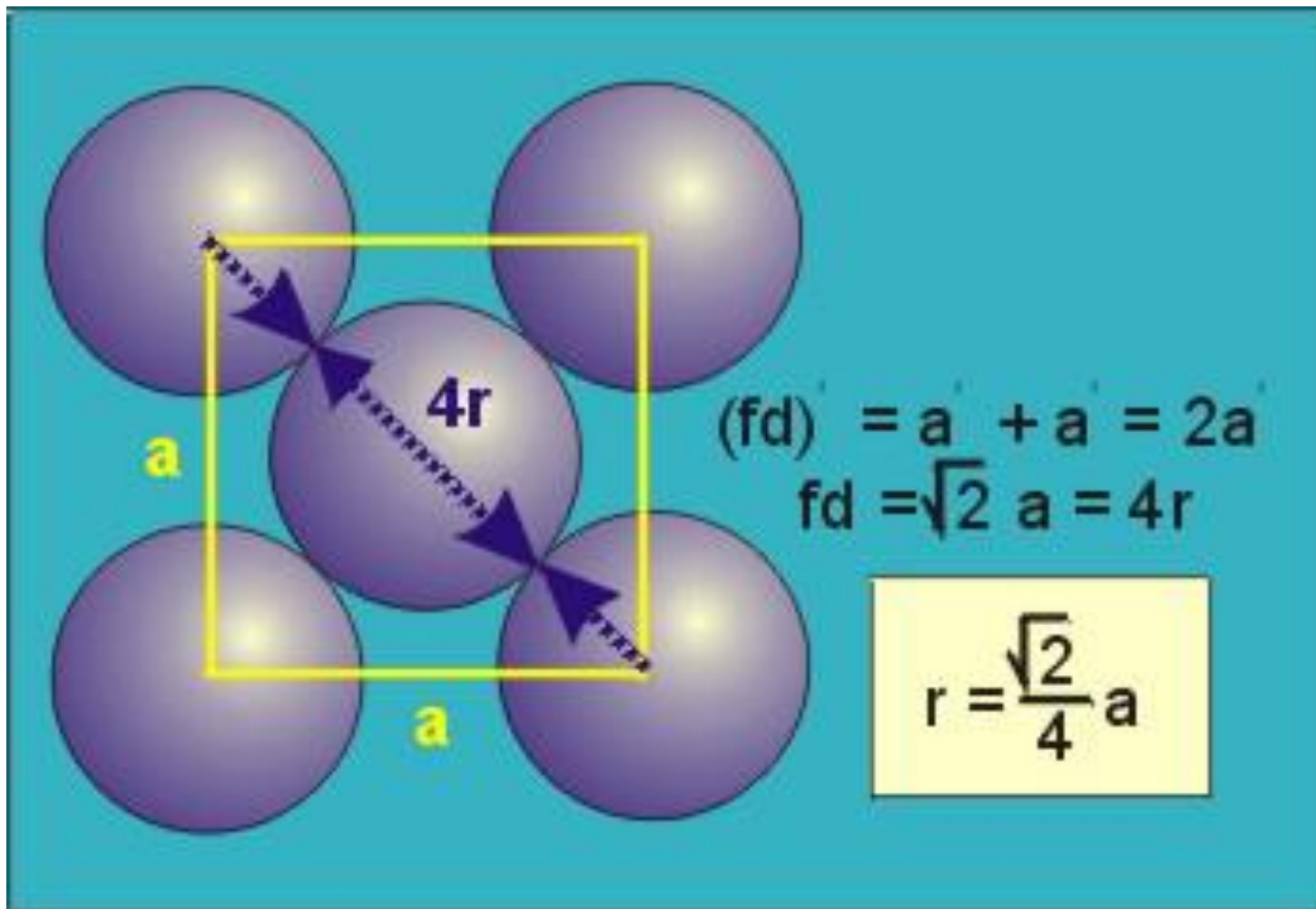
$$6 * \frac{1}{2} + 8 * \frac{1}{8} = 4$$



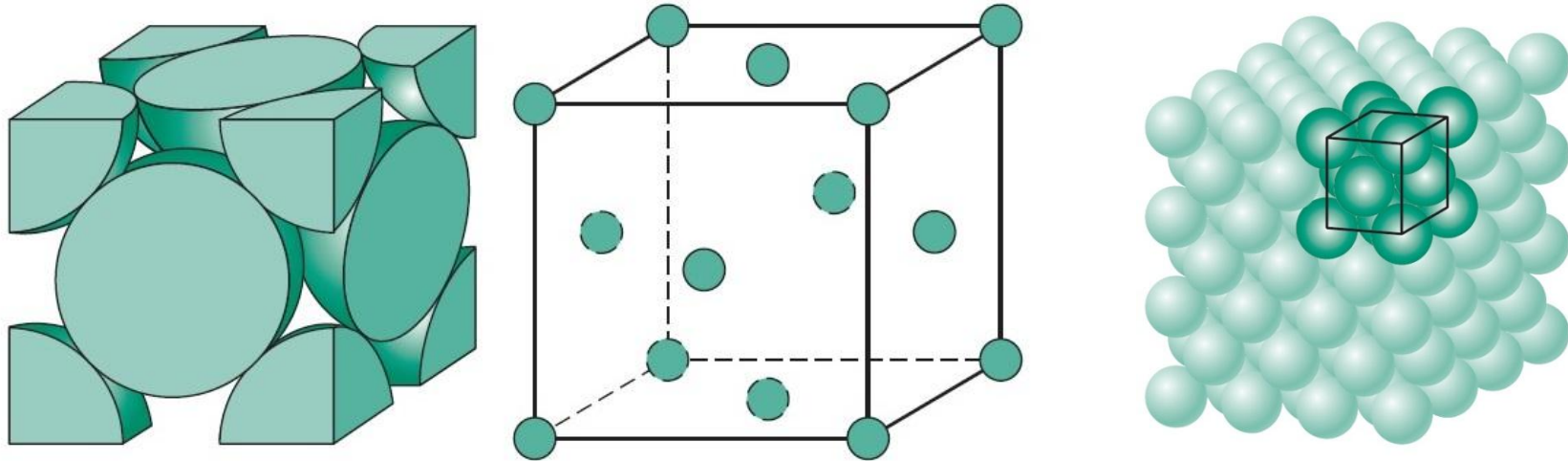
Número de Coordenação = 12
(4 no mesmo plano, 4 acima e 4 abaixo)



Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)



Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC)



- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por:

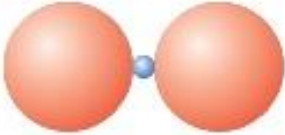
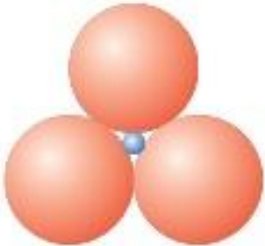
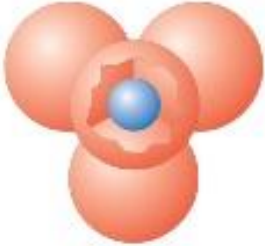
$a = 2R\sqrt{2}$
- O número de átomos por célula unitária é igual a 4.
- O **número de coordenação** é igual a 12.
- Exemplos de metais CFC: Ag, Al, Au, Ca, Co- β , Cu, Fe- γ , Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sr

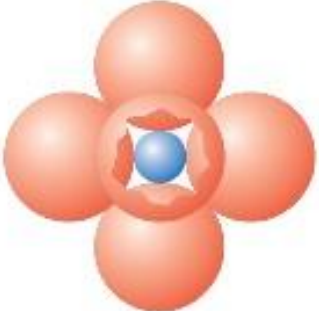
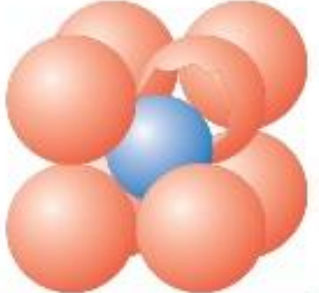
Estrutura Cristalina de Materiais Cerâmicos (1)

- Os materiais cerâmicos, por serem compostos por dois (ou mais) elementos diferentes apresentam estruturas cristalinas que são geralmente mais complexas do que aquelas dos metais que acabaram de ser descritas.
- As ligações químicas nas cerâmicas tem caráter parcialmente iônico, parcialmente covalentes.
- **Dois critérios** tem que ser respeitados na estrutura cristalina de sólidos ao menos parcialmente iônicos como é o caso das cerâmicas:
 - *Magnitude da carga elétrica dos íons que o constituem.*
 - *Tamanho relativo dos íons (não são todos do mesmo tamanho, como no caso das estruturas de metais que acabaram de ser apresentadas).*

Estrutura Cristalina de Materiais Cerâmicos (2)

Coordination Numbers and Geometries for Various Cation–Anion Radius Ratios (r_C/r_A)

<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	

<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Critério geométrico (tamanho relativo dos íons) para estabelecimento de estruturas cristalinas em materiais cerâmicos. Em **azul** são representados os íons menores (em geral, os cátions), e em **vermelho** os íons maiores (em geral, os ânions).

Estruturas Cristalinas de Materiais Cerâmicos (3)

Baseadas em Arranjos Cúbicos

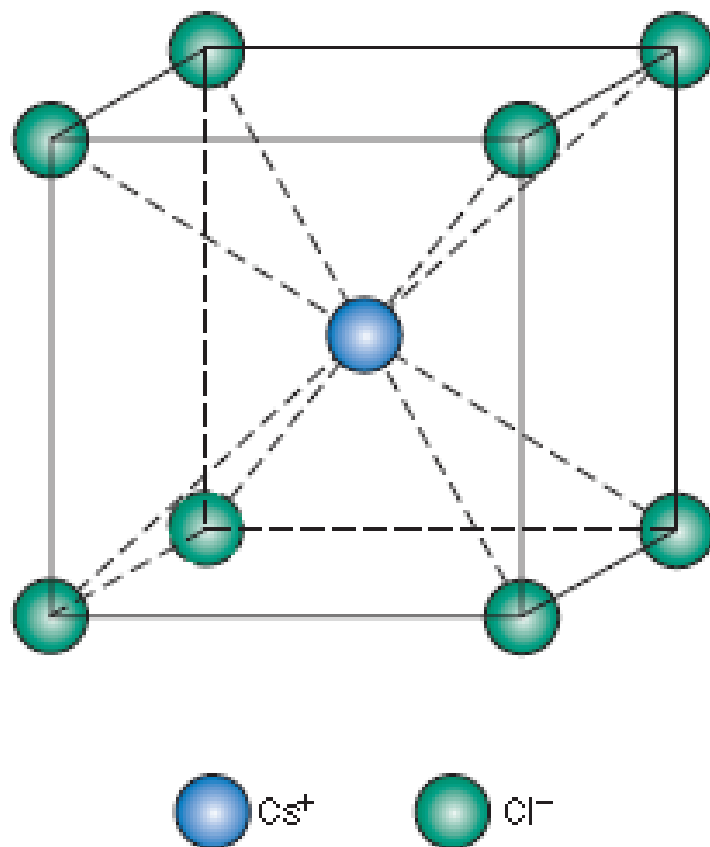
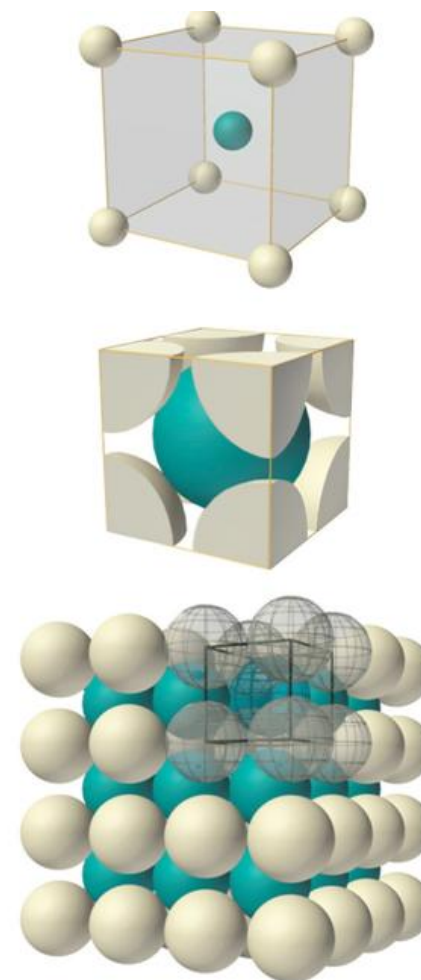


Figure 12.3 A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.



Body-centered cubic

Estruturas Cristalinas de Materiais Cerâmicos (4)

Baseadas em Arranjos Cúbicos

Figure 12.2 A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.

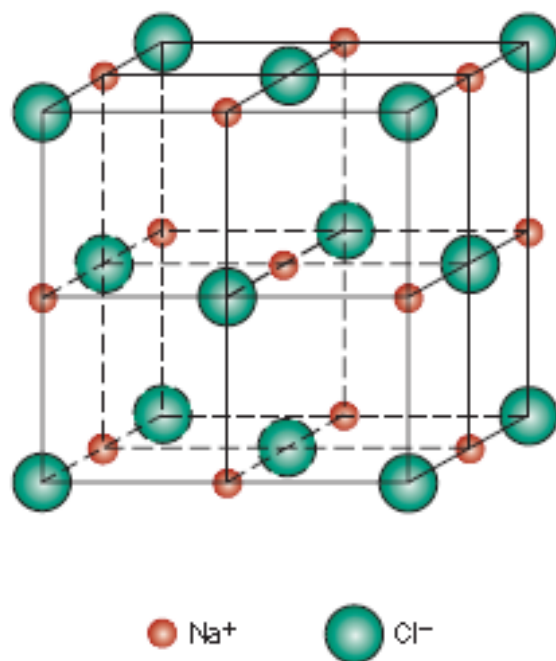
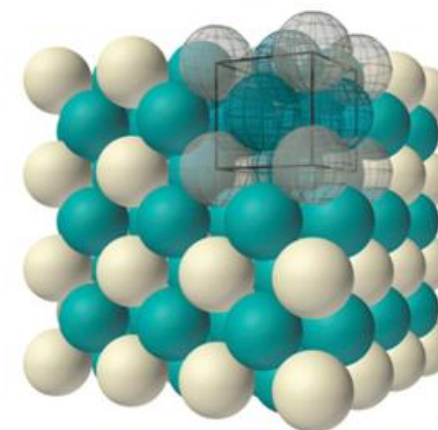
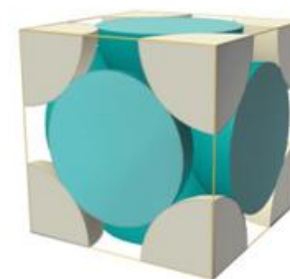
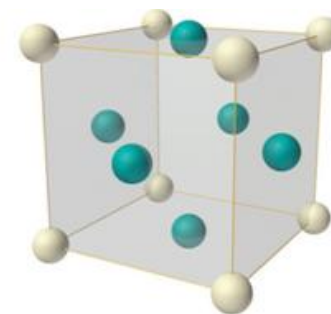
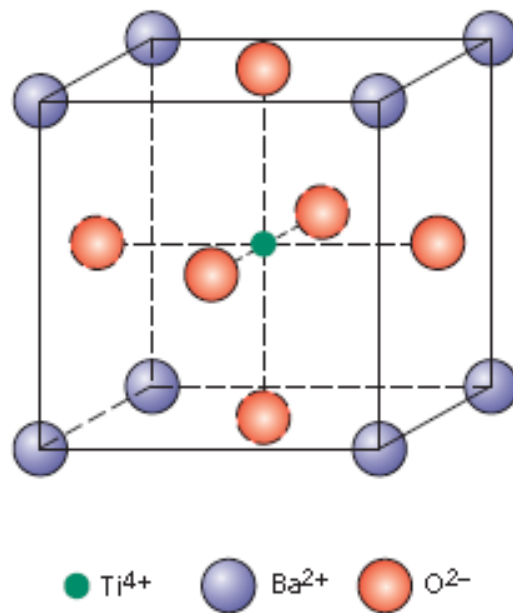


Figure 12.6 A unit cell for the perovskite crystal structure.



Face-centered cubic

Estruturas Compactas (CFC ou HC)

Interstícios (“*espaços*”): Octaédricos e Tetraédricos

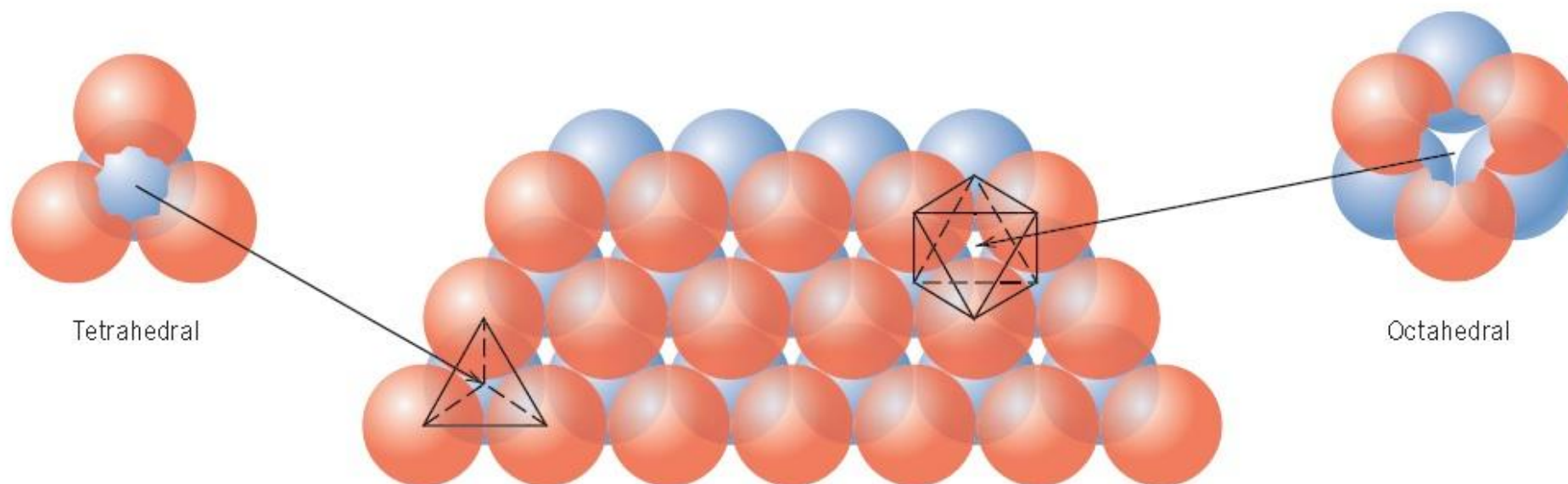


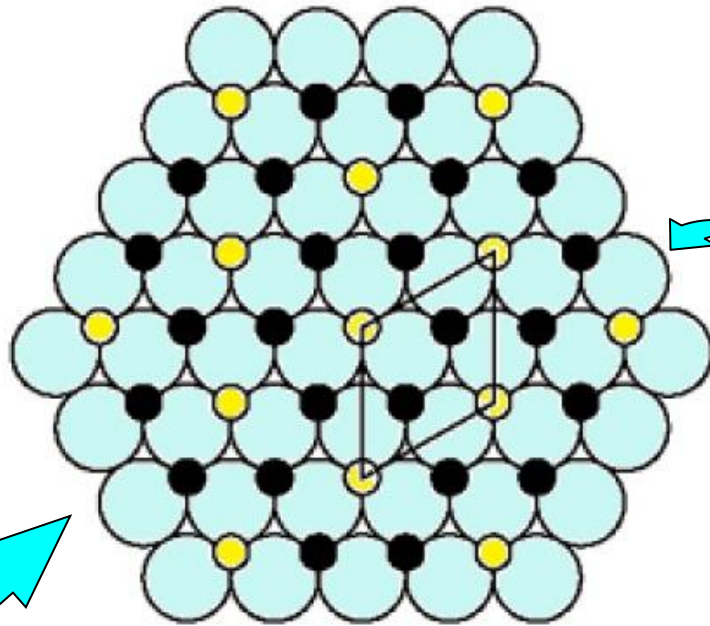
Figure 12.7 The stacking of one plane of close-packed (orange) spheres (anions) on top of another (blue spheres); the geometries of tetrahedral and octahedral positions between the planes are noted. (From W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

- Em empacotamentos compactos não é todo o espaço que é ocupado (só 74%...).
- Existem “espaços” (chamados interstícios) que podem receber íons de carga oposta àquela dos íons que formam o empacotamento.
- Os interstícios podem apresentar dois tipos de coordenação: tetraédrica ou octaédrica.

Alpha alumina

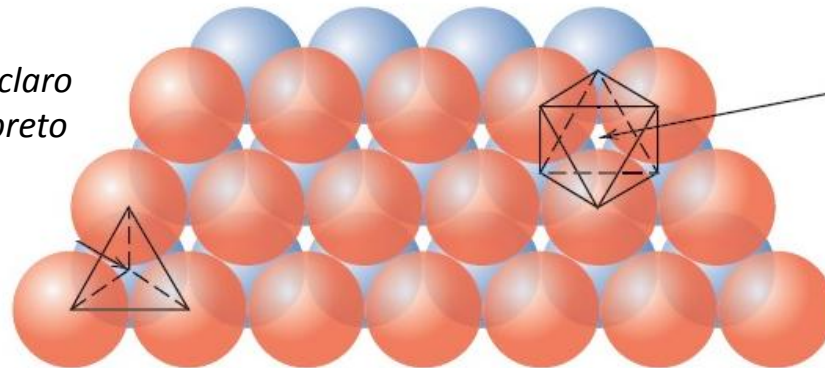
Alpha alumina is the only stable alumina phase at all temperatures. It has a trigonal structure (R-3c) and is usually described as ABAB stacking of oxygen planes along the c-direction with Al ions in 2/3 of the octahedral interstitial positions.

Alumina- α
 Al_2O_3
Estrutura
Compacta HC
Empacotamento
ABAB

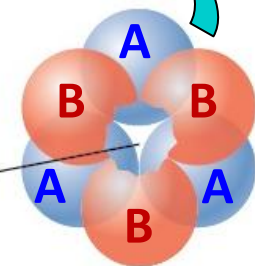


Schematic drawing of the first layer
of the alpha alumina structure.

- Somente plano A desenhado, em azul claro
- Posições octaédricas desenhadas em preto e amarelo
- Posições ocupadas por Al^{3+} : preto
- Posições vazias: amarelo



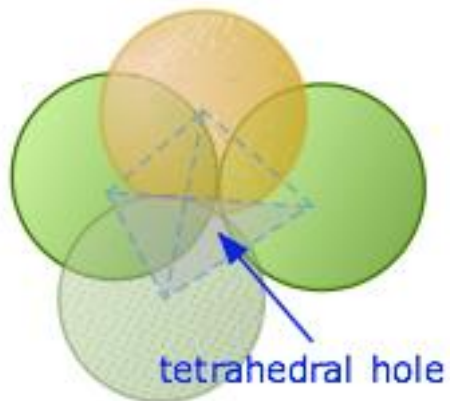
The stacking of one plane of close-packed (orange) spheres (anions) on top of another (blue spheres)



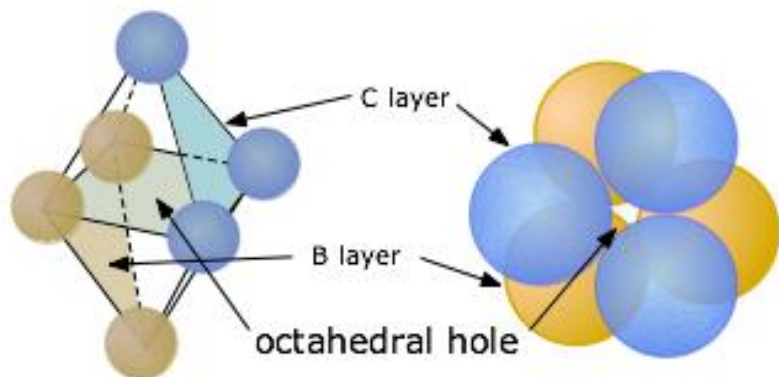
Octahedral

Estrutura Compacta (CFC)

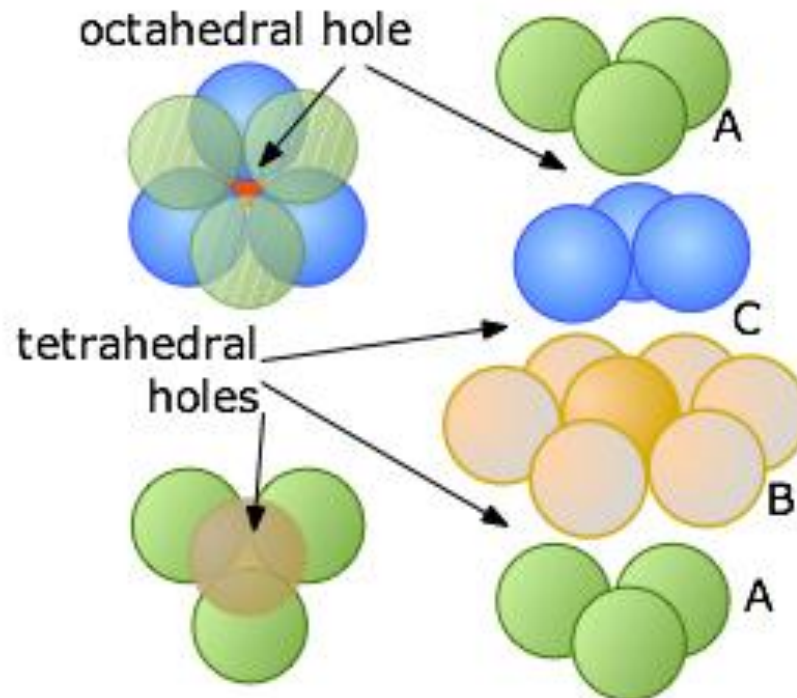
Interstícios Octaédricos e Tetraédricos



Interstício tetraédrico



Interstício octaédrico

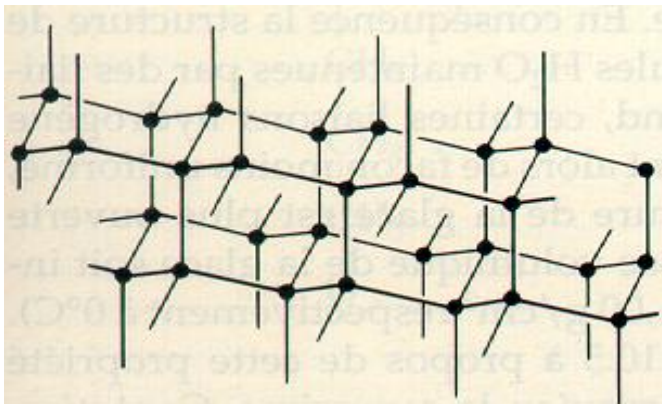


Empilhamento: A,B,C,A,...

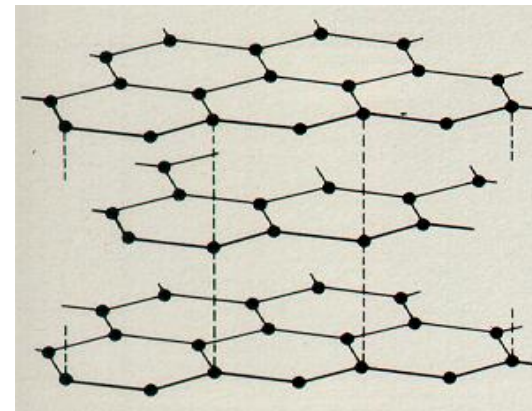
Alotropia e Polimorfismo

- **POLIMORFISMO:** fenômeno no qual um sólido (metálico ou não metálico) pode apresentar mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura e da pressão (por exemplo, o dióxido de silício (SiO_2) apresenta-se como quartzo, cristobalita e tridimita).
- **ALOTROPIA:** polimorfismo em elementos puros.

Exemplo: o diamante e o grafite são constituídos por átomos de carbono arranjados em diferentes estruturas cristalinas.



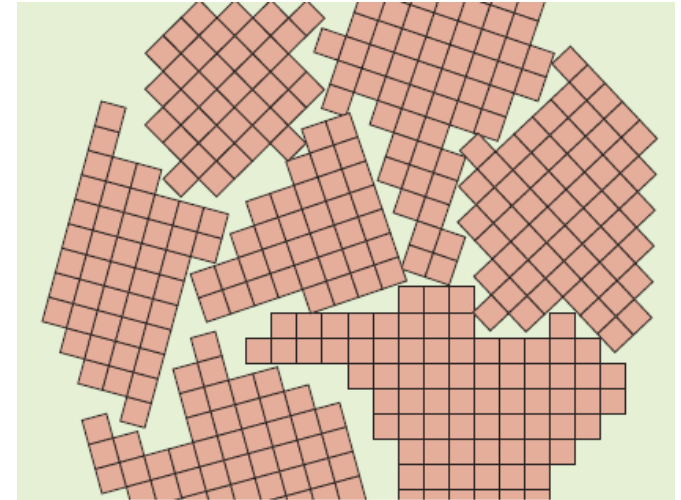
Diamante
Hibridização sp^3



Grafite
Hibridização sp^2

Materiais Monocristalinos e Policristalinos

- **Materiais MONOCRISTALINOS:** constituídos por um único cristal em toda a extensão do material, sem interrupções.
- **Materiais POLICRISTALINOS:** constituídos de vários cristais ou grãos, cada um deles com diferentes orientações espaciais.



Material policristalino

Os **CONTORNOS DE GRÃO** são regiões separando cristais de diferentes orientações em um material policristalino.

...finalizando : **Estrutura dos Sólidos Cristalinos**

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - descrever a diferença de estrutura entre sólidos amorfos e sólidos cristalinos.
 - definir os termos “reticulado cristalino”, “célula unitária”, “parâmetro de rede”, “sistema cristalino” e “reticulado de Bravais”.
 - definir os índices de Miller de direções e planos a partir de suas representações em células unitárias cúbicas.
 - desenhar representações de direções em esquemas de células unitárias cúbicas a partir de seus índices de Miller.
 - descrever as principais estruturas cristalinas cúbicas (CS, CCC e CFC).
 - descrever as principais estruturas cristalinas baseadas no empacotamento compacto de átomos (HC e CFC).
 - descrever, de forma simplificada, algumas estruturas de materiais cerâmicos
 - distinguir a diferença entre materiais monocristalinos e policristalinos.
 - definir os termos “alotropia” e “polimorfismo”.

Referências

- **Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Cap.3 (*Estrutura Cristalina dos Sólidos*); Cap. 12 (*Estrutura Cristalina dos Materiais Cerâmicos*) .
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6^a Ed. Pearson. 2008. Cap. 3 .
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008. Cap. 3.
- **Padilha, A.F.** – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps. 4-5 .